

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMO – DİFÜZYONEL YÖNTEMLE ÇELİKLERİN
YÜZEYİNDE Cr – Al – N ESASLI KAPLAMALARIN
ELDE EDİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tek. Öğret. Bülent KILINÇ

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şaduman ŞEN

Ekim 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


TERMO – DİFÜZYONEL YÖNTEMLE ÇELİKLERİN
YÜZEYİNDE Cr – Al – N ESASLI KAPLAMALARIN
ELDE EDİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

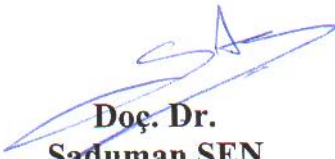
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Tek. Öğret. Bülent KILINÇ

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 01 / 10 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr.
Şenol YILMAZ
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Şaduman ŞEN
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve bu aşamaya gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili annem, babam ve kardeşlerime teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca yanımda olan ve çalışmalarımı destekleyen eşim Güneş KILINÇ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında fikir ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, deneylerimde beni yönlendiren değerli hocalarım Doç. Dr. Şaduman ŞEN' e ve Doç. Dr. Uğur ŞEN' e ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Günhan BAYRAK' a, Yrd. Doç. Dr. Şükran DEMİRKIRAN' a, şükranlarımı sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrencisi olduğum ve çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü' ne, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ve kıymetli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve ayrıca bana yardımcı dokunan herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NİTRÜRLEME.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Nitrürleme Yöntemleri.....	6
2.2.1. Gaz nitrürleme.....	6
2.2.2. Tuz banyosunda (sıvı) nitrürleme.....	9
2.2.3. Toz ile nitrürleme.....	12
2.2.4. Plazma iyon nitrürleme.....	13
2.3. Nitrürleme Sonrası Oluşan Nitrür Tabakaları.....	14
2.3.1. Bileşik zonu (Beyaz tabaka).....	14
2.3.2. Difüzyon zonu.....	14
2.3.3. Karbonca zengin zon.....	15
2.4. Nitrürleme İçin Çelik Seçimi.....	15
2.5. Nitrürleme İşlemi Öncesi Yapılan Ön Hazırlıklar.....	16
2.6. Nitrürleme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	17

2.7. Nitrüleme İşleminin Kullanım Alanları.....	17
BÖLÜM 3.	
TERMO DİFÜZYONEL KAPLAMA YÖNTEMİ.....	19
3.1. Termokimyasal Kaplama Yöntemleri.....	19
3.2. Sıvı Boraks Banyosunda Kaplama (Toyota Difüzyon Prosesi).....	20
3.3. Termoreaktif Difüzyon Yöntemleri.....	22
3.3.1. Kromlama.....	25
3.3.2. (Cr,Al)N Kaplamalar.....	29
3.3.3. Alüminyumlama.....	30
3.3.3.1. Alüminyumlama reaksiyonları.....	33
3.3.3.2. Alüminyumlama çeşitleri.....	35
3.3.4. Silisyumlama ve silisitler.....	36
3.3.4.1. Silisyumlama yöntemleri.....	38
3.3.4.2. Silisitler.....	46
3.3.4.3. Çelik üzerinde silisit kaplamalar.....	47
3.3.4.4. Refrakter metaller üzerine silisit kaplamalar.....	48
3.3.5. TRD yönteminin üstünlükleri.....	51
3.3.6. TRD yönteminin kullanım alanları.....	52
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	54
4.1. Giriş.....	54
4.2. Deneylerde Kullanılan Numuneler.....	55
4.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	56
4.4. Kaplama İşlemleri.....	57
4.5. Mikroyapı İncelemeleri.....	58
4.9. X-Işımları Difraksiyon Analizi.....	59
4.8. SEM ve Elementer Analiz İncelemesi.....	59
4.10. Sertlik Deneyleri.....	59
4.11. Aşınma Deneyleri.....	60
4.6. Korozyon Deneyleri.....	60

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME.....	63
5.1. Giriş.....	63
5.2. Mikroyapı İncelemeleri.....	64
5.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	75
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemesi.....	80
5.5. Sertlik Ölçümleri.....	87
5.6. Aşınma Özellikleri.....	90
5.7. Korozyon Özellikleri.....	124

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	150
6.1. Sonuçlar.....	150
6.2. Öneriler.....	153
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ.....	159

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
Hv	: Vickers sertlik
TRD	: Termoreaktif difüzyon
TD	: Termo difüzyon
r	: Yarıçap
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
m	: Metre
XRD	: X-ışınları difraksiyon analizi
EDS	: Enerji dağılımlı x- ışınları spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
AISI	: Amerikan çelik endüstrisi normu
mm ³ /m	: Aşınma Hızı
E _{kor}	: Korozyon potansiyeli
i _{kor}	: korozyon akımı
EIS	: elektrokimyasal impedans spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Fe-N denge diyagramı.....	5
Şekil 2.2.	Bir gaz nitrürleme fırını ve ayrıştırma pipetinin çalışma prensibi.	7
Şekil 2.3.	Sıvı tuz banyosunda nitrürleme için dışarıdan ısıtılmalı fırın tipi...	10
Şekil 3.1	Termoreaktif difüzyon prosesinde işlem sırasının şematik gösterilişi.....	24
Şekil 3.2.	Kromlama prosesindeki reaksiyon basamaklarının şematik gösterilişi.....	28
Şekil 3.3	CrN kaplanmış bazı makine parçaları.....	30
Şekil 4.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları	56
Şekil 4.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan potanın geometrik şekli ve boyutları (a) pota, (b) potanın iç kapağı, (c) potanın dış kapağı...	56
Şekil 4.3.	Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler.....	57
Şekil 4.4.	Aşınma cihazının şematik gösterimi.....	60
Şekil 4.5.	Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre (a) ve deney düzeneği (b).....	62
Şekil 5.1.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 1 Al oranı (b) %2 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı.....	65
Şekil 5.2.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 3 Al oranı (b) % 4 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı.....	66
Şekil 5.3.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 5 Al oranı (b) % 7 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı.....	67
Şekil 5.4.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede % 10oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı.....	68
Şekil 5.5.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 1 Al oranı (b) %2 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	69

Şekil 5.6.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 3 Al oranı (b) % 4 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	70
Şekil 5.7.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 5 Al oranı (b) % 7 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	71
Şekil 5.8.	1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede % 10 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.....	72
Şekil 5.9.	1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin % Al oranına bağlı olarak tabaka kalınlığı değişimi.	74
Şekil 5.10.	1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 çeliğinin % Al oranına bağlı olarak tabaka kalınlığı değişimi.....	74
Şekil 5.11.	1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin % Al oranına bağlı olarak tabaka kalınlıkları değişimleri.....	75
Şekil 5.12.	1000°C'de 2 saat sürede kromnitür kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	76
Şekil 5.13.	1000°C'de 2 saat sürede %1 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	76
Şekil 5.14.	1000°C'de 2 saat sürede %3 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	77
Şekil 5.15.	1000°C'de 2 saat sürede %5 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	77
Şekil 5.16.	1000°C'de 2 saat sürede %7 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni.....	78
Şekil 5.17.	1000°C'de 2 saat süre ile %1, 3, 5 ve 7 Al oranı içeren ortamda Cr-Al-N kaplanan AISI D2 çeliğinin X-ışınları difraksiyon paterni.....	78
Şekil 5.18.	1000°C'de 2 saat süre ile %1, 3, 5 ve 7 Al oranı içeren ortamda Cr-Al-N kaplanan AISI D2 çeliğinin X-ışınları difraksiyon paternininin 3 boyutlu gösterimi.....	79
Şekil 5.19.	%3 Al ilaveli banyoda 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (a),(b) SEM görüntüsü ve (c) EDS analizleri.....	81

Şekil 5.20.	%5 Al ilaveli banyoda 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (a),(b) SEM görüntüsü ve (c) EDS analizleri.....	83
Şekil 5.21.	%7 Al ilaveli banyoda 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (a),(b) SEM görüntüsü ve (c) EDS analizleri.....	85
Şekil 5.22.	Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI D2 Çeliğinin kaplama tabakasında % Al miktarına bağlı olarak sertlik dağılımı.....	88
Şekil 5.23.	Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 Çeliğinin kaplama tabakasında % Al miktarına bağlı olarak sertlik dağılımı.....	89
Şekil 5.24.	CrAlN kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 ve AISI D2 Çeliklerinin kaplama tabakasında % Al miktarına bağlı olarak sertlik dağılımı.....	89
Şekil 5.25.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	91
Şekil 5.26.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	91
Şekil 5.27.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	92
Şekil 5.28.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	92
Şekil 5.29.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	93
Şekil 5.30	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak	93

	sürtünme katsayısındaki değişim.....	
Şekil 5.31.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	94
Şekil 5.32.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	94
Şekil 5.33.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	95
Şekil 5.34.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	95
Şekil 5.35.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	96
Şekil 5.36.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	96
Şekil 5.37.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	97
Şekil 5.38.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	97
Şekil 5.39.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	98
Şekil 5.40.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	98
Şekil 5.41.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak	99

	sürtünme katsayısındaki değişim.....	
Şekil 5.42.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.....	99
Şekil 5.43.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı 0,1 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	100
Şekil 5.44.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı 0,1 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	100
Şekil 5.45.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	101
Şekil 5.46.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	101
Şekil 5.47.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	102
Şekil 5.48.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	102
Şekil 5.49.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	103
Şekil 5.50.	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	103
Şekil 5.51	1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı 0,5 m/s hız ve 10N yük altında	

	kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim.	104
Şekil 5.52.	Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliklerinin silisyum nitrür bilyeye karşı 320m mesafede ve 0,1 m/s hızda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi.....	105
Şekil 5.53.	Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliklerinin silisyum nitrür bilyeye karşı 320m mesafede ve 0,3 m/s hızda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi.....	105
Şekil 5.54.	Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliklerinin silisyum nitrür bilyeye karşı 320m mesafede ve 0,5 m/s hızda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi.....	106
Şekil 5.55.	0,1 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	108
Şekil 5.56.	0,3 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	108
Şekil 5.57.	0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	109
Şekil 5.58.	0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan AISI D2 eliğinin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	109
Şekil 5.59.	0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan nitrürlenmiş AISI D2 eliğinin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	110
Şekil 5.60.	0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 eliğinin	

	aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	110
Şekil 5.61.	0,1 m/sn hızda, 320 metre mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	112
Şekil 5.62.	0,3 m/sn hızda, 320 metre mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	112
Şekil 5.63.	0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	113
Şekil 5.64.	0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede AISI D2 çeliğine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	113
Şekil 5.65.	0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede nitrürlenmiş AISI D2 çeliğine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	114
Şekil 5.66.	0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	114
Şekil 5.67.	0,1m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	115
Şekil 5.68.	0,1m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	115
Şekil 5.69.	0,1m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	116
Şekil 5.70.	0,3m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış	116

	AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	
Şekil 5.71.	0,3m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	116
Şekil 5.72.	0,3m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	116
Şekil 5.73.	0,5m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	117
Şekil 5.74.	0,5m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	117
Şekil 5.75.	0,5m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	117
Şekil 5.76.	0,1m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	118
Şekil 5.77.	0,1m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	118
Şekil 5.78.	0,1m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	118
Şekil 5.79.	0,3m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	119
Şekil 5.80.	0,3m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	119
Şekil 5.81.	0,3m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş	119

	AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	
Şekil 5.82.	0,5m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	120
Şekil 5.83.	0,5m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	120
Şekil 5.84.	0,5m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	120
Şekil 5.85.	0,1m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	121
Şekil 5.86.	0,1m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	121
Şekil 5.87.	0,1m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	121
Şekil 5.88.	0,3m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	122
Şekil 5.89.	0,3m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	122
Şekil 5.90.	0,3m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	122
Şekil 5.91.	0,5m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	123
Şekil 5.92.	0,5m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N	123

	kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	
Şekil 5.93.	0,5m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri.....	123
Şekil 5.94.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı.....	126
Şekil 5.95.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı.....	126
Şekil 5.96.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel akım (Tafel) diyagramı..	127
Şekil 5.97.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürleşmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı.....	127
Şekil 5.98.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelelerde mikroyapıları.....	128
Şekil 5.99.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı.....	128
Şekil 5.100.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri.....	129
Şekil 5.101.	Nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelelerde mikroyapıları.....	130
Şekil 5.102.	Nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı.....	130
Şekil 5.103.	Nitrürleşmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası (a-d) EDS analizleri.....	131
Şekil 5.104.	Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelelerde mikroyapıları.....	131
Şekil 5.105.	Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı.....	132
Şekil 5.106.	Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri.....	132
Şekil 5.107.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı.....	135

Şekil 5.108.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım – (Tafel) diyagramı.....	135
Şekil 5.109.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım Tafel diyagramı..	136
Şekil 5.110.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı.....	136
Şekil 5.111.	Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin potansiyel- akım (Tafel) diyagramı.....	137
Şekil 5.112.	Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin potansiyel- akım (Tafel) diyagramı.....	137
Şekil 5.113.	Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel- akım (Tafel) diyagramı.....	137
Şekil 5.114.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelelerde mikroyapıları.....	138
Şekil 5.115.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı.....	138
Şekil 5.116.	Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri	139
Şekil 5.117.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelelerde mikroyapıları.....	140
Şekil 5.118.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı.....	140
Şekil 5.119.	Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri.....	142
Şekil 5.120.	Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelelerde mikroyapıları.....	142
Şekil 5.121.	Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı.....	142
Şekil 5.122.	Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M H ₂ SO ₄ ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri.....	143
Şekil 5.123.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	144

Şekil 5.124.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	145
Şekil 5.125.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	145
Şekil 5.126.	0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı.....	146
Şekil 5.127.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	147
Şekil 5.128.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	147
Şekil 5.129.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	148
Şekil 5.130.	0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı.....	148
Şekil 5.131.	Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	149
Şekil 5.132.	Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	149
Şekil 5.133.	Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı.....	149

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Nitrüleme işleminin uygulandığı bazı çelik türleri.....	15
Tablo3.1.	Önemli termokimyasal proseslere bir bakış.....	21
Tablo 3.2.	Aluminyumlama prosesinde kullanılan karışım bileşim (a/o).....	23
Tablo 3.3.	CrN özellikleri.....	29
Tablo 3.4.	Armco demir ve çelikte silisyumlama ile oluşan tabaka kalınlığı.....	40
Tablo 3. 5.	Gaz silisyumlamanın silisit tabakasının derinliğine etkisi.....	42
Tablo 3.6.	Bazı çelik ve demirlerin mikro sertlik değerleri	42
Tablo 3. 7.	Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak oluşan silisit tabakasının kalınlığı(μ).....	43
Tablo 3.8.	Silisit tabakası üzerine titanyum tantalyum molibden ve demirin silisyumlama şartlarına etkisi.....	50
Tablo 3.9	TRD prosesine tabi tutulan takımların uygulamaları.....	53
Tablo 4.1.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan çelik türlerinin kimyasal bileşimleri.....	55
Tablo 4.2.	Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişken ve bağıntılar...	60
Tablo 5.1.	%Al oranına bağlı olarak AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin yüzeyinde oluşan Cr-Al-N esaslı tabakaların kalınlıkları.....	73
Tablo 5.2.	Farklı çelikler üzerine kaplanan Cr-Al-N tabakasında %Al oranına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.....	88
Tablo 5.3.	Kaplanmamış, Nitrür kaplanmış ve 1000 °C' de 2 saat süre Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin 0.1, 0.3 ve 0.5 m/s hızda, 320 m mesafede silisyum nitrür bilyeye karşı oluşan sürtünme katsayısı değerleri.....	104
Tablo 5.4.	320 m mesafede farklı hız ve yüklerde aşındırılan silisyum nitrür bilye ve numunelerin aşınma izleri.....	107

Tablo 5.5.	0,1 – 0,3 ve 0,5m/sn hızlarda, 320 m mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	107
Tablo 5.6.	0,1 – 0,3 ve 0,5m/sn hızlarda, 320 m mesafede kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı aşındırılan silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi.....	111
Tablo 5.7.	Kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akımı (I_{kor}), korozyon hızı değerleri .	124

ÖZET

Anahtar kelimeler: Aşınma, Korozyon, Termo-reaktif difüzyon kaplama, Kimyasal buhar biriktirme, Fiziksel buhar biriktirme.

Makine parçalarının ömürleri ve takımların kullanım süreleri aşınma ve korozyon nedenleri ile sınırlıdır. Bu nedenle aşınma ve korozyonun önlenmesi, her geçen gün ekonomik anlamda daha büyük önem kazanmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak ve takım ömürlerini uzatmak için yeni nesil takım çelikleri üretilmektedir. Takımlarda kullanılan malzemeleri daha pahalı olan yenileri ile değiştirmek yerine, yalnızca yüzeylerinin aşınma, korozyon vb. özelliklerini geliştirmek ise soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşımdır. Bu sebeple sert seramik film kaplamalar son yıllarda büyük bir gelişim göstermiştir.

Demir esaslı malzemeler üzerine krom-Alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça hızlanmıştır. Araştırmalar neticesinde elde edilen sonuçların iyi çıkması ve malzeme ömrünü uzatması sebebiyle Cr-Al-N kaplamalar birçok gelişmiş ülkeler de sanayiye aktarılmıştır. Cr-Al-N kaplamalar fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri uygulanarak elde edilmektedir. Ancak termoreaktif difüzyon yöntemi uygulanarak Cr-Al-N kaplama araştırmaları oldukça sınırlıdır ve bu konuda az sayıda çalışma yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada, AISI 1010, AISI D2 çelik malzemelerin yüzeyinde termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak krom-alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) tabakasının elde edilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışma iki aşamalı olup, birinci aşamada, metalografik olarak hazırlanan malzemeler 560 °C sıcaklıkta 8 saat süreyle gaz nitrüleme işlemine tabi tutulmuşlardır. İkinci aşamada ise, nitrülenmiş yüzeyler 1000 °C sıcaklıkta 2 saatlik sürede ferro-krom, alüminyum, alümina, amonyum klorür ve naftalinden oluşan katı ortamda TRD yöntemiyle kromlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Ayrıca en iyi kaplamanın hangi çelikte oluşturulduğu belirlenerek kaplama tabakasının karakterizasyonları yapılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşturulan Krom-alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) tabakalarının geniş bir spektrumda özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler, x-ışınları difraksiyon analizi ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde tabakaların mekanik özellikleri, mikrosertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan kaplama tabakalarının korozyon davranışları belirlenmiştir.

THE INVESTIGATION OF Cr-Al-N COATINGS AVAILABILITY ON THE STEEL SURFACE BY THERMO – DIFFUSIONAL METHOD

SUMMARY

Key Words: Wear, Corrosion, Thermo-reactive deposition coating, Chemical vapor deposition, Physical vapor deposition.

Service life of the machine parts and tools are limited by wear and corrosion in the service conditions. For this reasons, the protection of these materials in the corrosive environment and wear conditions is of major importance, especially for economic reasons. To solve there problems and having more service life, new tool steels with high alloying elements are produced and yet. Instead of changing the tools with new and expensive materials, it is economical to directly solve the problems, that is, changing the surface characteristics of the used materials for improving the corrosion resistance and wear resistance. For these reasons, hard coating technologies have had a great importance in the tool industry.

Studies on Cr-Al-N coating iron-based materials have developed in recent years. According to recent study results Cr-Al-N coating on iron materials uses longer so, Cr-Al-N coating are being used in many develop countries' industries. Cr-Al-N coating is obtained by using Chemical Vapor Deposition (CVD) and Physical Vapor Deposition (PVD) methods, but obtained Cr-Al-N coating by using Thermo-reactive deposition method is restricted and a few studies on this are done.

On this study, it is examined whether to obtain Cr-Al-N layer by using TRD method on AISI 1010, AISI D2 steel material surfaces. This study includes two steps. First one is nitriding the coated steel because of the formation of nitride base coating on the steel substrate. Second one is the chromize of the pre-nitrided steel substrate to form chromium aluminum nitride layer on the pre-nitrided steel substrate. chromize treatment was carried out at 1000 °C for 2 hour on the gas nitrided steel at 575 °C for 8h. chromize treatment was employed in the powder mixture consisting of ferro- chromium, aluminum, alumina and ammonium chloride. Also, coating layer's characterization was employed by determining best coated steel. Cr-Al-N layers, created on steel surface, features were searched in a white spectrum. By this aim, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and phase analysis by using energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD) were carried out. At the same time layers' mechanical features by using micro hardness measures and abrasions experiment were determined. Also the corrosion behaviours of coating layer formed on the surface were determined.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek yeni mühendislik özellikler kazandırmak veya dekoratif açıdan çekici kılmak insanoğlunun eski çağlardan beri süregelen amaçlarından biri olmuştur [1]. Günümüz teknolojisindeki gelişmeler ve artan beklentiler, korozyon ve aşınma problemlerine çözüm üretmek için son yıllarda yüzey mühendisliği kavramını ortaya çıkarmış olup endüstriyel alanlarda da geniş uygulama alanı bulmuştur. Yüzey işlemleriyle malzemenin sertlik, süneklik, yorulma, sürtünme ve aşınma, oksidasyon ve korozyon, ısıl ve darbesel şok gibi mekanik ve tribolojik özellikleri geliştirilmektedir. 1982 yılında Amerikan Ulusal Teknoloji Enstitüsü' nün araştırmasına göre korozyon ve aşınmadan dolayı meydana gelen zarar, gayri safi milli hasılanın %6'sını (178,5 milyar dolar) teşkil ettiği görülmüş ve bu yönde çalışmalara ağırlık verilmesi önerilmiştir [2,3]. Bu nedenle modern teknolojide kullanılan malzeme tasarımlarında, aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımları gibi özelliklerin göz önünde bulundurulmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır. Özellikle kaplamalar, yapısal metalleri aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık uygulamalarında korumada artan bir önem taşımaktadır [4].

Özellikle birbirleri ile temas konumunda olan yüzeylerin hareketlerinden dolayı makine elemanlarında belirli bir süre sonra ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için, birçok yüzey iyileştirme teknikleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden sementasyon, nitrasyon, borlama ve çeşitli yüzey kaplama teknikleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3].

Yüzey işlemleri, en yaygın olarak demir ve demir esaslı ürünler arasında kullanım alanı bulmuştur. Yüzey işlemlerini, kaplama ve yüzey dönüşüm işlemleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Kaplama, metal yüzeyine bir element veya bileşiğin biriktirilerek bir kabuk oluşturulması işlemini kapsar. Yüzey dönüşüm işlemlerinde ise, yüzeyin içyapısı ve/veya kimyasının değiştirilmesi söz konusudur [5,6].

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), spreyleme ve difüzyon esaslı kaplama teknikleri aşınma, korozyon ve oksidasyona karşı dirençli karbür, nitrür ve borür kaplamaların gerçekleştirilmesinde uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyinde arzu edilen özelliklere ulaşıldığı takdirde, hem pratik hem de ekonomik olması sebebiyle, bir tuz banyosunda malzeme yüzeyinin seramik kaplanması büyük avantajlar sağlamaktadır [5].

Çelik malzemeler genellikle sertleştirildikten sonra kullanılmaktadırlar. Ancak ağır bir şekilde aşınmaya maruz kalan parçalar için bu sertlik değeri yeterli değildir. Aşınmaya karşı dayanımın, istendiği durumlarda sertliğin de yüksek olması gerekmektedir. Bunun için termoreaktif difüzyon prosesi (TRD) olarak adlandırılan difüzyonel işlem ile çelik yüzeylerinde ince film şeklinde aşınmaya, oksidasyona, korozyona karşı dayanıklı, çok düşük sürtünme katsayısı ile yüksek sertlik değerine sahip (1700–4000 HV) seramik esaslı karbür tabakaları oluşturulmaktadır. TRD prosesi de aslında bir termokimyasal işlemdir. Ancak geleneksel termokimyasal işlemlerden biraz farklıdır. Bu proseste, çelik altlıktaki karbon, yüksek sıcaklıkta (800–1250°C) yüzeye difüze olarak titanyum, vanadyum, niobyum, tantalyum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun, gözeneksiz ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur. Geleneksel metotların aksine karbür tabakası altlık yüzeyinde gelişir ve ana metal ile kaplama tabakası arasında belirgin bir sınır vardır. Ancak, proses yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiği için karbür oluşturu elementlerin ana metal içine difüzyonu söz konusudur. Bu da metalürjik olarak bağlı bir yapı oluşturmaktadır [7].

Demir esaslı malzemeler üzerine krom-Alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça hızlanmıştır. Araştırmalar neticesinde elde edilen sonuçların iyi çıkması ve malzeme ömrünü uzatması sebebiyle Cr-Al-N kaplamalar birçok gelişmiş ülkeler de sanayiye aktarılmıştır. Cr-Al-N kaplamalar fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri uygulanarak elde edilmektedir. Ancak termoreaktif difüzyon yöntemi uygulanarak Cr-Al-N kaplama araştırmaları oldukça sınırlıdır ve bu konuda az sayıda çalışma yapılmıştır.

Ülkemiz sanayinde son yıllarda hızlı bir şekilde yer almaya başlayan krom esaslı kaplamalar, genellikle PVD yöntemiyle üretilmektedir. Bu çalışmada; PVD yöntemin pahalı olması sebebiyle daha ucuz olan termoreaktif difüzyon yöntemiyle çelikler üzerine Cr-Al-N kaplanabilirliğinin araştırılması ve ülkemiz sanayinde uygulanabilirliği amaçlanmıştır. Literatür taramalarında, Cr-Al-N kaplamalar hakkında birçok yayın olmasına rağmen termoreaktif difüzyon yöntemi ile Cr-Al-N kaplamalar yok denecek kadar azdır. Bu sebeple çalışmada termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemi kullanılarak Cr-Al-N kaplamaların yapılabilirliği konusunda incelemeler gerçekleştirilmiş ve bu konuyla ilgili kısıtlı olan çalışmalara ışık tutularak literatüre katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, AISI 1010, AISI D2 çelik malzemelerin yüzeyinde termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak krom-alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) tabakasının elde edilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmada çelik altlıklar üzerine ilk aşamada nitrür tabakası oluşturulması ve daha sonra TRD yöntemiyle 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle farklı Al bileşimlerinde hazırlanan ortamlarda yüzeyde Cr-Al-N tabakasının oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca en iyi kaplamanın hangi çelikte oluşturulduğu belirlenerek kaplama tabakasının karakterizasyonları yapılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşturulan Krom-alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) tabakalarının geniş bir spektrumda özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler, x-ışınları difraksiyon analizi ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde tabakaların mekanik özellikleri, mikrosertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan kaplama tabakaların korozyon davranışları belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. NİTRÜRLEME

2.1. Giriş

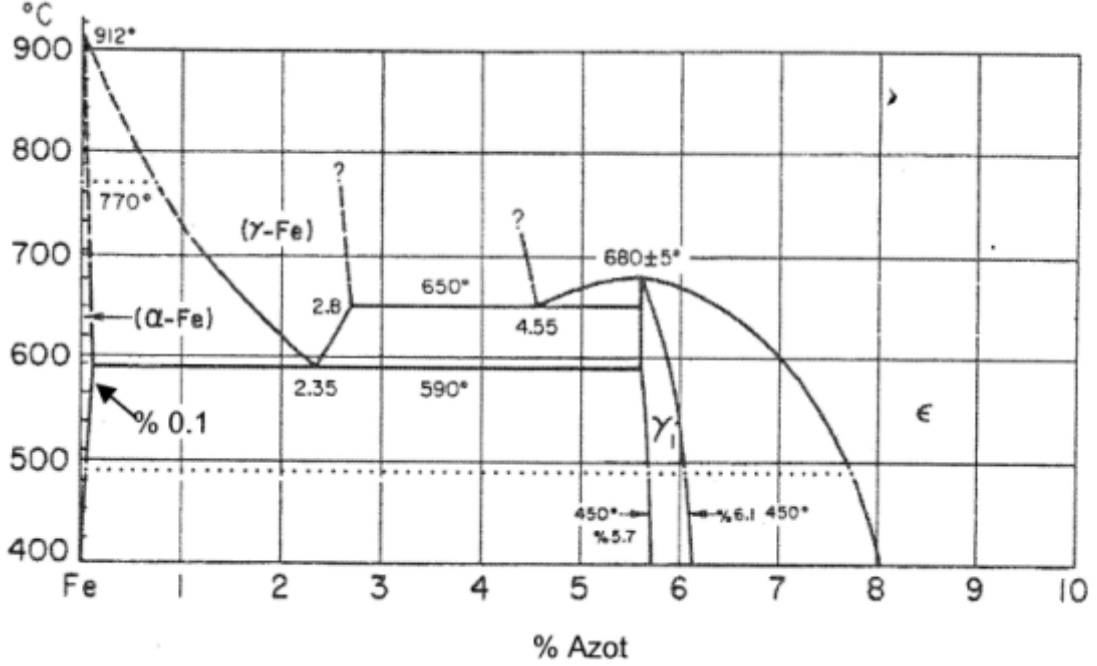
Nitrürleme, 500–700°C sıcaklıkları arasındaki bir sıcaklıkta, yüzeye azotun difüzyonu ile yapılan bir yüzey sertleştirme işlemidir. Nitrürleme diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerinden farklı olarak, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ki bu da yöntemin en büyük avantajlarından biridir. Bu sayede malzeme yüzeyinde yüksek sertlik değerlerine ulaşılırken, minimum distorsiyon ve mükemmel boyutsal kararlılık sağlanmış olur [7-9]. Bu yöntem sayesinde çelik yüzeyinde 1 mm' ye kadar sert bir tabaka elde edilirken 1200 HV yüzey sertliğine de ulaşmak mümkündür [10]. Bu yöntem ilk defa 1920'lerin sonlarında kullanılmış ve o tarihten günümüze kadar kendine umulandan daha fazla yaygın bir kullanım alanı bulmuştur[11].

Nitrürleme işlemi, çok iyi sızdırmazlık özelliğine sahip ve hassas sıcaklık kontrolü yapılabilen fırınlarda gerçekleştirilir. Fırın atmosferi, sıcaklığı, nitrürleme süresi, çeliğin kimyasal bileşimi, nitrürleme öncesi yapılan ısı işlemler ve çekirdek sertliği gibi parametreler sertleşme derinliğini etkileyen başlıca faktörlerdir [12].

Yüzey bileşiminin değiştirilmesi açısından sementasyon yöntemine benzeyen nitrürleme işleminde, azotun ostenit yerine, ferritik fazda ilave edilmesinden dolayı farklılık gösterir. Bundan da anlaşılacağı gibi, nitrürleme işleminde çeliğin ostenit alanında ısıtılması ve takriben martenzite dönüştürülmek için su verilip soğutulması işlemi yoktur [9].

Nitrürleme işlemi çalışıldığında, Şekil 2.1' de yer alan, Fe-N denge diyagramından yararlanılabilir. Alışılmış olarak kullanılan nitrürleme sıcaklıklarında, azot demir içinde çözünür, ancak bu değer %0,1 gibi çok küçük bir yüzdendir. Bu orandan daha

fazla azot içeriği, kimyasal formülü Fe_4N olan γ nitrür oluşturur. Eğer azot oranı % 6'yı aşarsa γ nitrür, ϵ nitrür'e dönüşmeye başlar [11].



Şekil 2.1. Fe-N denge diyagramı [13].

Nitrürleme işlemi sonrasında çelik aşağıdaki özellikleri kazanır [9];

- Yüksek yüzey sertliği,
- Yüksek sıcaklık sertliği,
- Aşınma mukavemetinin artması,
- Korozyona karşı dayanıklılık,
- Yüksek yorulma mukavemeti ve
- Yüksek boyutsal kararlılık

Nitrürleme işlemi sırasında yüzeyi sertleştirilecek olan çelik katı halde bulunduğu azotun çelik içerisine nüfuz edebilme imkanı sınırlıdır. Bu yöntem genellikle vanadyum, tungsten, titanyum, molibden, krom ve alüminyum gibi nitrür oluşturucu çözümlü elementi içeren çeliklere uygulanır [10].

2.2. Nitrürleme Yöntemleri

Nitrürleme işlemini çok değişik yöntemler kullanarak gerçekleştirmek mümkündür. Bu yöntemler genel olarak dört ana başlık altında toplanmaktadır [9,14]. Bunlar;

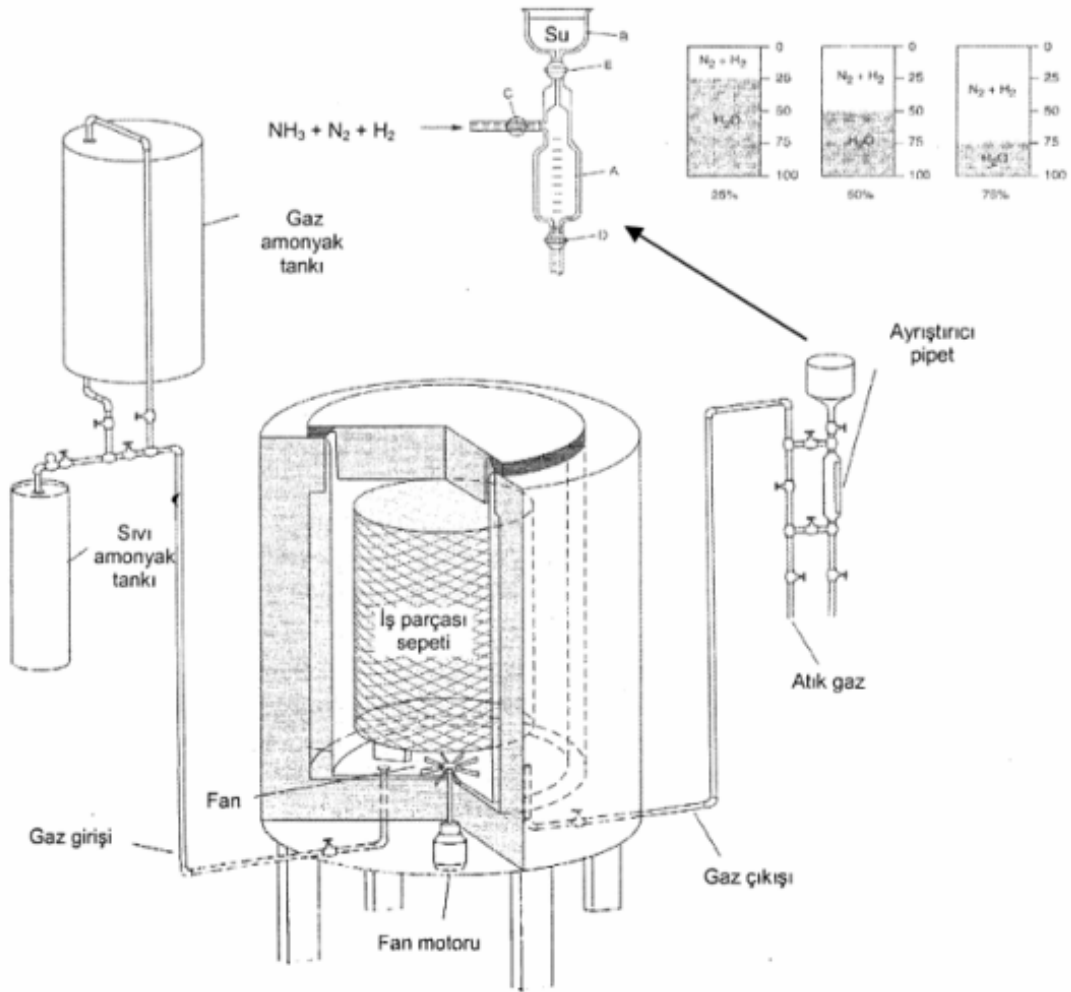
- Fırında veya akışkan yatakta yapılan gaz nitrürleme,
- Tuz banyosunda yapılan nitrürleme,
- Toz nitrürleme,
- Plazma iyon nitrürleme [9,14].

2.2.1. Gaz nitrürleme

Gaz nitrürleme, genellikle amonyak gazı ihtiva eden bir ortamda, nitrürleme için uygun bir sıcaklık değeri elde edilerek (500-550 °C), bu sıcaklıkta malzeme yüzeyine azotun difüze edilmesiyle yapılan bir yüzey sertleştirme yöntemidir [10]. Şekil 2.2'de, gaz nitrürleme için kullanılan bir fırın şematik olarak gösterilmektedir.

Bu yöntemde amonyak yaklaşık olarak 510 °C' de $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}+3\text{H}_2$ reaksiyonuna göre ayrışır ve reaksiyon sonunda oluşan atomik azot da çeliğin bünyesine girerek nitrürleme işlemi yapılmış olur [12].

Gaz ile nitrürleme işlemi; 0,2-0,7 mm arasında etkin sertleştirme derinliği istenen çeliklere uygulanır. Yöntemin uygulanması ise hassa sıcaklık kontrolü yapılabilen bir elektrikli fırında yapılır [12]. Nitrürleme için kullanılan kutular gaz ile reaksiyona girmeyecek malzemelerden yapılmalıdır. Bu amaçla da özellikle nikel, inconel gibi alaşımların kullanılması idealdir. Ancak %25 Cr, %20 Ni içeren alaşımlarda ısıya karşı dirençli olmalarından dolayı kullanımlarının uygun olduğu kanıtlanmıştır. Fakat az sayıda (birkaç adet) parçanın nitrürlenmesi için kullanılacak olan nitrasyon kutularının, çelik sacdan yapılması da uygun olur [9].



Şekil 2.2. Bir gaz nitrüleme fırını ve ayrıştırma pipetinin çalışma prensibi [13]

Gaz nitrüleme yönteminde kullanılan mevcut gazlar daima çok az miktarda da olsa nem içerirler. Nem nitrüleme işlemini olumsuz yönde etkilediği içinde, bu gazlardaki nemi, nitrasyon kutusuna girmeden önce alınması gerekir. Aksi halde oluşan su buharı nitrülenmiş parçaların oksidasyonuna neden olur. Bu amaçla kullanılan en iyi nem alma yöntemi ise; gazı sönmemiş kireç filtresinden geçirmeden önce 1100 °C' ye kadar ısıtılarak kullanılır hale getirilmesi yöntemidir [9].

Nitrüleme işleminden sonra eğer malzemenin bazı kısımlarının yumuşak kalması istenirse, bu kısımlar nitrüleme işlemi öncesi elektrolitik kaplama yapılarak, bu kaplama tabakasıyla azotun çeliğe girmesi önlenmelidir [9].

Nitrüleme işlemi için, nitrülenecek malzemelerin tüm yüzeyleri gaz ile temas edecek şekilde nitrasyon kutusuna yerleştirilir. Kutu kapatılarak içerisindeki hava

tamamen dışarıya atılincaya kadar kutunun içerisi amonyakla yıkanır ve daha sonra amonyak kutu içerisinde bırakılır. Çıkış gazının kimyasal bileşimi ise düzenli bir şekilde ayrışma pipetleri yardımıyla tespit edilir ve ilk 5-10 saat için %15-20 artık gazda tutulur. Ancak tespit bu değerden daha düşük bir değer oluşursa, gaz hızı çok fazla demektir ve gaz hızının düşürülmesi gerekir. Eğer bunun aksi bir durum olursa da gazın hızı arttırılmalıdır. Ayrılma sonrası artık sistem kararlı hale geçmiştir ve bu durumda %50 artık gaz miktarı uygun kabul edilerek gazın bileşimini günde 2 veya 3 defa kontrol etmek yeterlidir [9].

Nitrürleme işlemi tamamlandığında kutu, gazın akışını durdurmaksızın, fırından çıkarılır. Şarj 200 °C' de soğutulduktan sonra gaz verisi kesilmeli ve kutu içinde kalan gaz, kutu açılmadan önce kompresörle uygun bir şekilde dışarı atılmalıdır. Nitrürlenmiş malzemeler bu sırada normal olarak, mat gri bir renkte görünür. Bazen mevcut olan sarı, mavi ve pembe gölgeler parçanın nitrürlenmesin de bir hata olduğu anlamına gelir. Sistemdeki oksijen mevcudiyetinden ileri gelen çeşitli gölgeler ise gazın tam olarak kurutulmamış olmasından veya kutudaki ya da gaz besleyici tüpteki sızıntıdan olmuş olabilir [9].

Ticari çelikler genel olarak kullanılan alaşım elementlerinden Al, Cr, V ve Mo nitritleri, nitrürleme sıcaklığında sabit oldukları için nitrürleme işlemine yararlıdırlar. Bu nitrit yapıcı olarak katsayısına ilaveten, Mo ayrıca nitrürleme sıcaklığında kırılma riskini azaltır. Diğer alaşım elementlerinden Ni, Cu, Si ve Mg gibi elementler ise nitrürleme de çok az etkili olurlar [9].

Gaz nitrürleme, kullanılan gaz ve gaz karışımlarına göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Amonyak ile gaz nitrürleme,
- Amonyak, azot veya hidrojenle gaz nitrürleme,
- Amonyak veya hidrokarbonla gaz nitrürleme.

Amonyak ile gaz nitrürleme:

Temel gaz nitrasyon yönteminde, sertleştirilecek malzemenin üzerinde amonyağın yaklaşık 510 °C sıcaklıkta akmasına izin verilir. Yönteme göre amonyak;



reaksiyonuyla ayrışır. Reaksiyon sonucu atomik olarak ayrılan azot çelik tarafından absorbe edilir.

Amonyak, azot veya hidrojenle gaz nitrürleme:

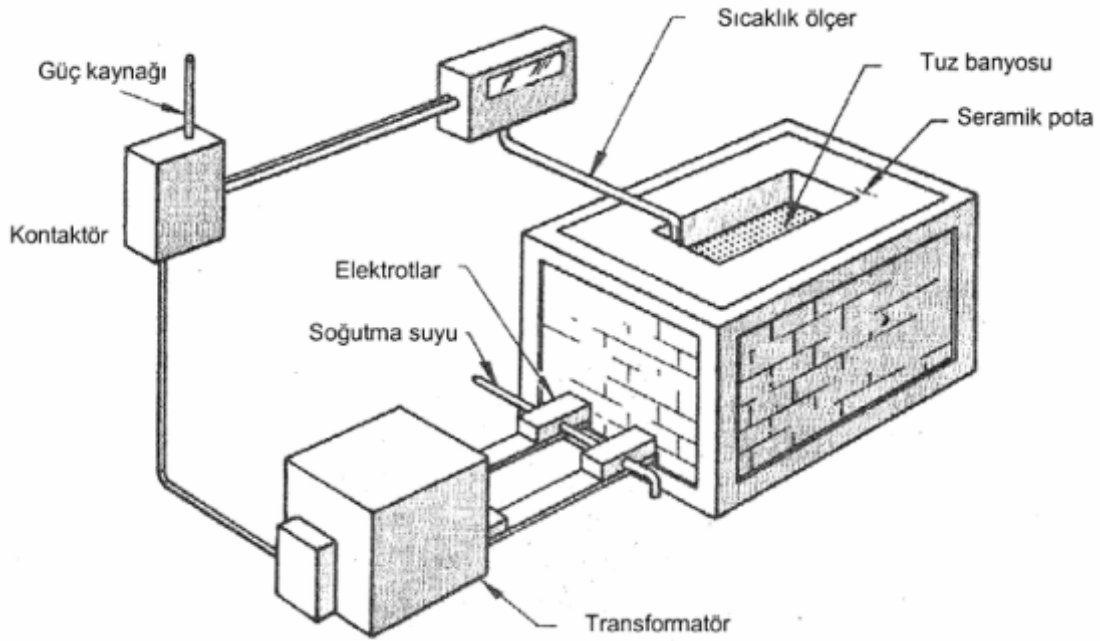
Bu yöntem çok nadir kullanılan bir yöntemdir. Minkevic ve Sorokin %20 amonyak ve %80 azot içeren bir gaz karışımı önermişlerdir. Minkevic ve Sorokin' in yapmış oldukları çalışmalara göre; düşük amonyak miktarı, düşük bit azot aktivitesi verir ve buda daha tok özellikte bir tabaka sağlar. Bununla beraber sadece amonyakla veya hidrojen ilave edilerek nitrürleme yapıldığında, amonyağın ayrışma miktarını artırarak benzer sonuçlar elde edilir [9].

Amonyak veya hidrokarbonla gaz nitrürleme:

Bu yöntemde, amonyakla gaz nitrürleme yönteminde olduğu gibi yapılır. Ancak propan veya havada oluşturulan saf propan, gaz şeklindeki hidro karbonlar da gaz içerisine genellikle ilave edilirler. Bu şekilde yapılan nitrürleme işlemi normal nitrürlemeden bir miktar yüksek sıcaklıkta uygulanır. İşlem esnasında karbonik ile azot aynı anda çelik içerisine yayınır. Böylece C ve N birlikte ϵ tipi karbonitrürler oluştururlar [9].

2.2.2. Tuz banyosunda (sıvı) nitrürleme

Tuz banyosunda nitrürleme, NaCN ve KCN gibi karbon ve azot iyonları içeren sıvı tuz banyolarında, 510–590 °C sıcaklık aralıklarında uygulanmaktadır. Sıvı nitrürleme işleminde kullanılan dışarıdan ısıtmalı tip bir fırın Şekil 2.3' de görülmektedir.



Şekil 2.3. Sıvı tuz banyosunda nitrürleme için dışarıdan ısıtmalı fırın tipi [13]

Günümüzde yaygın olarak üç farklı yöntem kullanılarak sıvı nitrürleme yapılmaktadır [9]. Bunlar;

- Tuffride yöntemi,
- Sursulf yöntemi,
- Sulfinuz yöntemleridir.

20. yüzyılın ortalarına kadar tuz banyolarında nitrürleme sınırlı bir ölçüde kullanılmıştır. Ancak daha sonra esas olarak 10-30 dakika gibi kısa sürelerle burğu matkaplarının nitrülenmesinde kullanılmıştır. Eğer bu süre daha uzun tutulsaydı çelik yüzeyinde oyuklar oluşurdu. Bunun sebebi de siyanat miktarının farklılık göstermesidir. Son yıllarda ise tuz banyosunda nitrasyon yöntemi, banyo içerisine hava enjeksiyon edilerek yapılmaktadır. Bu sayede siyanat miktarı kontrolü daha rahat yapılabilmektedir. Ancak yöntemin daha da gelişmesiyle titanyum potalar kullanılmaya başlanmış ve bu ana kadar kullanılan demir potalarla, karışımın teması sonucunda oluşan tuz ayrışması önlenmiştir [9].

Tuffride yöntemi:

Alman Degussa firmasının geliştirmiş olduğu ve Ti alaşımlı potalar kullanılarak yapılan nitrürleme yöntemidir. Bu yöntemde göre; Ti alaşımlı pota içerisindeki tuz karışımına hava enjekte edilerek banyo homojenitesi sağlanmış olur ve aktivitenin artırılmasıyla da nitrürleme yapılmış olur. Bu yöntem krank milleri, pompalar ve dişlilerin yorulma dayanımını arttıran ve aşınma direncinde gelişim sağlayan ticari bir nitrokarbürleme prosesidir [9].

Bu yöntem alkali metal siyanürler veya siyanatlar içeren tuz banyosunda bileşenlerin yaklaşık 570 °C’ de ısıtılmasından ibarettir. Yöntemin önemli özelliklerinden birisi beyaz tabaka ya da bileşik tabaka kalınlığının diğer tuz banyosunda nitrürleme yöntemlerine göre daha hızlı olmasıdır [9]. Tuffride tuz banyosunda yapılan nitrürleme sonrasında malzemenin sertliği, aşınma mukavemeti, korozyon direnci yanında çekme mukavemeti de artmaktadır [9].

Sursulf yöntemi:

Sursulf yöntemi, aşınma ve sarma problemlerini önlemek için tuz banyosunda yapılan nitrürleme işlemidir. Yöntemin özelliği, banyonun aktif kükürt içermesi nedeniyle nitrürleme zamanının kısaltılması ve nitrür tabakasına porozite kontrolü gerektirmesidir. Ayrıca bu banyonun çevre kirletici özelliği de yoktur. Tüm tuz banyosunda ki nitrürleme işlemleri ile bazı nitrokarbürleme ve sementasyon işlemleri yerine de kullanılabilir. Alaşımlı ve alaşımsız çelikler, bazıları hariç paslanmaz çelikler, dökme demirler gibi 570 °C’ de ısıtılmaları ile mekanik özelliklerinde bozulma olmayan çelik ve dökme demirlere uygulanabilmektedir [9]. Sursulf yönteminin özelliği, siyanat ve karbonatlara ilave olarak banyonun lityum tuzları ve kükürt bileşikleri ihtiva etmesidir. Bu nedenle banyoyu oluşturmak için üç ayrı özellikte tuz gerekmektedir. Bunlar;

- Alkali siyanatlar ve karbonatlardan oluşan CR4 denilen temel tuz,
- Banyoda sabit bir nitrürleme potansiyeli sağlayan ve organiklerden oluşan CR2 denilen rejenere edici tuz,

— Banyonun kimyasal özelliklerini ve parçanın metalurjik özelliklerini koruyan potasyum sülfür (Ticari K_2S) dir [9].

Sursulf yöntemi ile nitrürlenmiş parçaların aşınma, yorulma, tutma ve kavitasyon dirençleri artırılır. Ayrıca banyodaki kükürt oranına bağlı olarak ta; düşük kükürtlü sursulf banyosunda nitrürlenmiş parçaların korozyon dirençleri yüksek olur. Çünkü banyodaki aktif kükürt miktarı parçanın korozyon direnci ile ters ilişkilidir [15].

Sulfinuz yöntemi:

Bu yöntemde banyoda ki $NaCN$ ve $NaCNO$ ' dan başka aktif olarak Na_2S ' de (Sodyum sülfür) bulunur. Klasik olarak yapılan tuz banyosundaki nitrasyon işleminde azot ve karbon çelik yüzeyi tarafından absorblanır. Sulfinuz işleminde ise kükürdün mevcudiyeti, nitrürlenmiş tabakanın sürtünmeye karşı direncini daha da artırır. Böylece sürtünmeye karşı mükemmel direnç elde edilmiş olur [9].

Bazı hallerde de, Sulfinuz yöntemi ile çelik yüzeyinde 0,005 mm' lik bir kayba neden olunabilir. Ayrıca çelik parçalarının dış yüzeylerinde de çok ince, yüksek kükürtlü bir tabaka da oluşabilir [9].

2.2.3. Toz ile nitrüleme

Toz ile nitrüleme işleminde; nitrülenecek malzemeler kutu karbürizasyon yönteminde olduğu gibi kutu içerisine yerleştirilerek nitrüleme işlemi yapılır. Burada yaklaşık olarak, ağırlıkça %15 oranında nitrasyon hızlandırıcı malzeme öncelikle kutu dibine konulur. Daha sonra nitrülenecek parçalar yerleştirilir ve nitrasyon tozları da bir tabaka halinde bu parçaların üzerine yerleştirilir. Bu işlem esnasında, parçanın nitrasyonu hızlandırıcı malzemelerle temas etmemesi gerekir. Eğer daha fazla parçaya nitrüleme işlemi yapılacaksa bir sıra toz tabakası ve üzerine de bir sıra iş parçası olacak şekilde yerleştirilir. Yeterli miktarda toz tabakası ve iş parçası yerleştirildikten sonra kutular sıkıca kapatılarak sıcaklığı 520-572 C olan muful fırın içerisine yerleştirilir. Nitrüleme işlemi için fırın içinde bekletme süresinin 12 saati geçmemesi tavsiye edilir. Bu süre aşıldığı takdirde nitrürlenmiş

malzemelerin yüzeylerinde oyuklaşma ve kabartılar olup bu kabartıların pul pul dökülmesine sebep olunur [9].

2.2.4. Plazma iyon nitrürleme

Plazma iyon nitrürleme; düşük basınçlı gaz içeren ve iki elektrot daldırılmış, havası boşaltılmış kaplar içerisinde nitrürleme yapılan bir nitrürleme yöntemidir. Bu yöntemin patenti 1930' lu yıllarda alınmış olmasına rağmen, pahalı yatırımlar gerektirmesi ve işlemin doğru olarak uygulanması için değişik teknolojik gereksinimler nedeniyle yıllarca büyük çapta endüstriyel uygulamalar için tercih edilmemiştir. Son yıllarda ise özellikle çeliklerin yüzey sertleştirilmesi için plazma iyon nitrürleme yöntemi yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [9].

İyon nitrürleme düşük basınçlı kaplar içerisinde gerçekleştirilen bir yöntemdir. Nitrürleme işlemi seyreltik amonyak gazı veya hidrojen ile azot gazlarının karışımının bulunduğu kaplarda uygulanır. Burada hidrojen ve azot gazlarının karışımı kapta iyonlaşmaya başlar. İşlenecek parçalar bu iyonlaşan akımla işlem görürse, oluşan azot iyonları (NT) söz konusu parçaların yüzeylerine bombardıman ederler. Böylece parça yüzeyi ısınmaya başlar ve iyonlanmış azotlar parça içlerine doğru girerek nitrürleme işlemi yapılır [9].

İyon nitrürleme prosesinde düşük basınçlı gaz içeren ve içerisinde iki elektrot daldırılmış kaptaki bu elektrotlar arasına yüksek voltajlı doğru akım (DC) uygulanırsa, akım geçmeye başlar. Geçen bu akımla oluşan iyonlarda pozitif elektroda (anot) doğru hareket eden eksi yüklü iyonlar ile negatif elektroda (katot) doğru hareket eden artı yüklü iyonlardır. Bu atomlardan bir veya birden fazla elektron ayrılarak katodu belli bir enerjiyle bombardıman ederler. Bu enerjinin de bir kısmı ısıya çevrilir. Böylece katodun sıcaklığı yükselir. Kalan kısmı ise katot yüzeyinden gelen ikincil elektrotların yer değişimi için kullanılır [9].

Plazma iyon nitrürleme işlemi diğer nitrürleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında; difüzyon tabakası, noktasal yük ve darbelere karşı daha fazla direnç ve daha yüksek sertliğe sahip olur. Bunun yanı sıra nitrürlenmiş yüzeyler yüksek aşınma dirençlerine sahiptirler. Bu özelliklerinin yanı sıra oluşan bileşik tabakası çok daha incedir ve bu

bileşenler herhangi bir ince tesviye veya temizliğe gerek duymadan doğrudan kullanılabilir. Plazma iyon nitrürleme demir malzemelerden ve karbonlu çeliklerden yüksek alaşımlı, örneğin paslanmaz çelikler ve takım çeliği gibi çeliklere kadar uygulanabilen bir prosestir [9].

2.3. Nitrürleme Sonrası Oluşan Nitrür Tabakaları

Nitrürleme işleminde, azot konsantrasyonuna, alaşım elementlerine ve sıcaklığa bağlı olarak, yüzeyden iç bölgeye doğru farklı difüzyon bölgeleri ve farklı tabakalar (zon) oluşmaktadır. Bu tabakalar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.3.1. Bileşik zonu (Beyaz tabaka)

Nitille dağlanamadığından beyaz tabaka olarak da adlandırılan bu tabaka, yüzeydeki azot konsantrasyonuna bağlı olarak $\delta\text{-Fe}_4\text{N}$ yada $\delta\text{-Fe}_4\text{N}+\varepsilon$ nitrürlerden oluşur. Başlangıç olarak, yüzeyde oluşan ($\delta\text{-Fe}_4\text{N}$) ile açığa çıkarılırken artan N konsantrasyonlarında veya uzun süreli nitrürlemeler de, yüzeyde ε -nitrürlerin oluşmasından dolayı altta kaldığı için tespit edilememektedir. ε -nitrürleri; kimyasal çözündürme veya polisajla kaldırılarak ε -nitrürlerini tespit etmek mümkündür. Ayrıca farklı dağlama reaktifleri uygulayarak ta bu tabakaları görmek mümkündür. Ticari amaçlı kaplamalara 7-20 μm kalınlık beyaz tabakaların elde edilmesi istenmektedir. Ayrıca bu tabaka yağlayıcı özelliğe sahip olduğundan malzemelerde sürtünme katsayısını da azaltır [9].

2.3.2. Difüzyon zonu

Bileşik zonun altında bulunan ve azot içeriğinden oluşan difüzyon tabakasıdır. Miktarı ancak işlem sıcaklığında ki çözünürlük ile belirlenebilir. Yapılan işlemde sonra sıcaklık hızla azaltılırsa azotça aşırı doymuş bir difüzyon bölgesi oluşur. Yavaş soğutma ile çelik içindeki alaşım elementlerinin oranına bağlı olarak sert nitrürler oluşur [6]. Özellikle Ti, Al, Cr, Mo ve W gibi nitrür yapıcı alaşım elementleri, değişik sıcaklık aralıklarında metal nitrürler halinde çökerek malzemenin tokluğunu artırmaktadır. Eğer çelik içerisinde bu gibi elementler yoksa Fe_2N , Fe_3N gibi nitrürler çökelmektedir [9].

2.3.3. Karbonca zengin zon

Azotun, karbona göre metallerle bileşik yapma eğilimi daha düşük olduğundan dolayı, difüzyon zonu bitiminde azotun atomik olarak varlığı ile sementit veya diğer karbürlerin çözünmesiyle oluşan reaksiyona göre metal nitrürler oluşturmaktadır. Böylece serbest kalan atomlar, kimyasal potansiyelleri daha düşük olan bölgelere yayılarak karbonca zengin zonlar oluştururlar [9].

2.4. Nitrürleme İçin Çelik Seçimi

Nitrürleme işlemi, ısıtılmış çeliklere, çok yüksek sertliklerde yüzey oluşturmak, aşınma, yorulma ve korozyona karşı direnç sağlamak amacıyla yapılır. Nitrürleme yapmak için seçilecek olan çelikler, karbürleme ve karbonitrürleme için seçilen çeliklerden farklı olarak, gerekli mukavemet düzeyine ulaşabilmek amacıyla daha yüksek karbon içerirler. Yapılan nitrürleme işlemiyle gerekli sertliğe ulaşabilmek içinse V, Al, Cr, Mo gibi alaşım elementleri gerekir [12]. Tablo 2.1' de nitrürleme işleminin uygulandığı bazı çelikler ve ulaşılan en düşük sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Nitrürleme işleminin uygulandığı bazı çelik türleri [14]

Nitrürleme İşleminin Uygulandığı Çelikler	En Düşük Sertlik Değerleri	
	Knoop (Kg/mm ²)	Rc
AISIS 4131, AISI 4140 AISI 4150	450	45
AISI 4330, AISI 4340 AISI 8640	400	40
Nitralloy 135	1000	70+
AISI H11 Sıcak iş çeliği	1000	70+
AISI 430, AISI 466 Paslanmaz çelik	1200	-

Nitrürleme işleminin yapılacağı çeliklerden en iyi sonuçları, su verilip temperlenmiş çelikler verir. Nitrürleme için seçilecek olan çelik ise tam martenzitli bir yapı oluşturulabilmelidir. Temperleme ise yalnızca istenilen değerleri oluşturacak sıcaklık ve sürede yapılmalıdır. En çok kullanılan nitrürlenmiş çelikler, aşınmaya karşı dirençli olanlardır ve en çok kullanılan çelik serisi ise AISI 8620 çelikleridir [9].

Nitrürleme işleminde, çelik seçiminde şu noktalara dikkat edilmelidir;

- Çeliğin içerdiği alaşım elementleri ve kimyasal bileşim,
- Yüksek bir temperleme sıcaklığına sahip olması,
- Çeliğin kullanım yeri ve ortam özelliklerine uygunluğu [14].

Ayrıca nitrürleme için genelde, doğrudan su verilip sertleştirilebilen çelikler seçilmelidir. Isıl işlem ise nitrürleme öncesi çeliğe uygulanarak, uygun yapının oluşması sağlanmalıdır [14].

Yapılan nitrürleme işleminin çelik yüzeyinde etkili olabilmesi için, çeliğin alaşım düzeyinin yüksek olması gerekir. Bu nedenle de kullanılan çeliklerin, genellikle derin sertleşen çelikler olması ve bileşimlerden ötürü gövde de çekme, kesme, eğme ve burulma yükleri altında çalışabilecek yüksek mukavemet düzeyine ulaşabilmeleri gerekmektedir [14].

2.5. Nitrürleme İşlemi Öncesi Yapılan Ön Hazırlıklar

Nitrürleme işlemi yapılacak olan bir çeliğe, nitrürleme işleminden önce şu işlemler uygulanmalıdır;

- Nitrürlenecek parçalar, nitrürleme öncesi çok iyi temizlenmeli ve parça yüzeyinde her hangi bir toz ya da tufal olmamasına dikkat edilmelidir.
- Parça sıcak dövülmüş ya da tornada işlenerek hazırlanacaksa, yüzey düzgünlüğüne dikkat edilmelidir. Düzgün olmayan bir yüzey, nitrürleme işlemi sonrası bir takım sorunlara yol açabilir. Bu sorunlar; beyaz tabakaların pul pul dökülmesi, çatlaması gibi sonuçlar doğurabilir.
- Isıl işlem, sertleştirme ve temperleme, istenilen mukavemet değerlerini sağlamalıdır. Isıl işlem sırasında tane boyutunun büyümemesine dikkat edilmelidir. Aksi takdirde yapılan nitrürleme işlemi sonrası çok pürüzlü, çatlamaya hazır bir yapı oluşabilir.
- Yapılan ısıl işlem sonrasında çeliğe istenilen şekil verilmeli ve yüzey pürüzlülüğü en aza indirilmelidir.

— Nitrürleme esnasında nitrürlenecek alanlar saf nişadır filmiyle korunmalıdır. Bu film tabakası uygulanacak olan sıcaklık ile eriyerek, yüzey gerilimi nedeniyle yüzeyde kalır. Buda azotun çelik yüzeyine yayılmasına engel olur. Bu nedenle nişadıyla oluşturulan film tabakasının azotun yayılımını engellemesi için 0,01-0,015 mm olması önerilir. Aksi takdirde eriyen nişadır, nitrürlenecek bölgelere yayılabilir. Buda nitrürleme işleminin oluşumunu engelleyebilir [9].

2.6. Nitrürleme Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Nitrürleme yönteminin avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Nitrürleme ile malzeme yüzeyi doğrudan sertleştirildiği için, işlem sonrası malzemeye tekrar tavlama, menevişleme ve sertleştirme yapma ihtiyacı yoktur.
- Nitrürlenmiş parçaların içyapısı tok, yüzeyi ise oldukça sert ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Ayrıca kayma kabiliyetleri de yüksektir.
- Nitrürlenmiş parçaların korozyona karşı dirençleri yüksektir.
- Nitrürleme ile oluşan tabaka kalınlıkları 500°C' ye kadar ısıtılsalar da özelliğini kaybetmeden aynen kalırlar.
- Nitrürleme sertliği uygulanmış makine elemanlarında, yüksek sıcaklık değerleri tatbik edilmediği için çekme ve büzülme olayları görülmez.
- Nitrürleme işlemi ile sertleştirilen çeliklerde, diğer yöntemlere göre düşük sıcaklıklar uygulandığı için minimum düzeyde distorsiyon ve mükemmel boyutsal kararlılık sağlanır [8].

Nitrürleme yönteminin dezavantajı ise; yüksek yüzey zorlamalarının (yüklemelerin) sert tabakanın pullanıp dökülmesine yol açmasıdır. Bunu önlemek içinde malzeme yüzeyine yüksek zorlamalar yapılmamalıdır [8].

2.7. Nitrürleme İşleminin Kullanım Alanları

Makine parçalarından; her türlü tahrik dişlileri, krank milleri, biyel kolları eksantrik milleri, şanzuman ve vites dişlileri gibi hareketli ve güç iletiminin yapıldığı ortamlarda çalışan diğer parçaları ile plastik metal enjeksiyon kalıpları ile yapılan kalıplamalardan; sıvama baskı şekillendirme işlemlerinin yüzey sertleştirilmesinde

nitürleme yöntemi sıkça kullanılmakta ve her geçen gün kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Ayrıca çalışan parçaların; döndürme, burkulma, sürtünme, kaynak vb. ortamlarda mukavemetli olarak çalışması istendiğinden dolayı, temas eden yüzeyleri ile sürtünmeli çalışan yüzeylerin aşınma ile karşı karşıya olması nedeniyle sert tabakalı yüzeyler ile kaplanmış olması istenir. Bu şekilde çalışan yüzey ve sürtünerek ısınan kısımların aşınmalarını engellemek için nitürleme yapılmalıdır [9].

BÖLÜM 3. TERMO DİFÜZYONEL KAPLAMA YÖNTEMİ

3.1. Termokimyasal Kaplama Yöntemleri

Son yıllarda endüstride çelik yüzeylerini sert tabakalarla kaplayarak ömürlerinin arttırılması için önemli çalışmalar yapılmaktadır. 1960–1970 yılları itibariyle CVD ve PVD olarak adlandırılan sistemlerle elde edilen kesme kalıpları, kesme bıçakları ve diğer makine parçaları başarı ile kullanılmışlardır [16].

Termokimyasal işlemler veya termokimyasal difüzyon işlemleri kavramı, karbürleme, dekarbürizasyon, nitrürleme, borlama, vanadyumlama veya niobyumlama gibi farklı yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerin amacı, yabancı element atomlarının iş parçasına difüzyonuyla malzemenin yüzeyini değiştirmektir. Bu suretle üretilen tabakalarla, malzemeler özel kullanım amacına uygun özellikler kazanır. Böylelikle düşük alaşımlı veya alaşımsız çelik yüzeyine alaşım elementi biriktirmek suretiyle uygulanabilir.

Bu yöntemlerden, karbürleme ve nitrürleme en tanınmış yöntemler iken, daha az yaygınlaşmış metal difüzyon yöntemleri (kromlama, vanadyumlama, niobyumlama ve krom-vanadyumlama) vasıtasıyla malzemelerde karbür tabakaları, difüzyon zonları ve karışık kristal yapısına sahip yüzey tabakaları üretilebilir. Termokimyasal yöntemlerin kullanımıyla malzemelerin korozyon dayanımını veya aşınma direncini arttırmak mümkündür.

Difüzyonal kaplama proseslerinde, metalik (Ti, V, Nb) veya metalik olmayan (C, N, B) kaplama malzemesi (verici) ile altlık malzemesi arasında kimyasal bir etkileşim söz konusudur. Taban malzemesi ile tabaka arasındaki bu elementel bir alışveriş sonucu altlık kaplama arasında kuvvetli bağlar oluşur.

Difüzyonal kaplama prosesinde, difüze olan elementin atom çapına bağlı olarak, iki türlü yüzey modifikasyonu söz konusudur. Bunların ilki, küçük çaplı atomların altlık malzemesine difüzyonu sonucu ara yer katı eriyik veya bileşik (harici tabaka) oluşumudur. Karbonitrürlemede ara yer katı eriyik, nitrürleme ve borlamada ise yüzeyde yeni bir bileşik oluşur. İkinci durumda, benzer şekilde büyük çaplı atomlar yer alan katı eriyik oluştururlar; yüzeyde kromlama ve alüminyumlama da olduğu gibi bir bileşik oluşumu söz konusudur. Günümüzde kullanılan termokimyasal proseslere genel bir bakış Tablo 3.1’de verilmiştir [17].

3.2. Sıvı Boraks Banyosunda Kaplama (Toyota Difüzyon Prosesi)

Termoreaktif Difüzyon yöntemiyle karbür kaplama işlemleri genellikle ergimiş boraks tuz banyosunda veya akışkan yatak içinde gerçekleştirilmektedir. Boraks tuz banyosuna katılan güçlü karbür yapıcı elemanlar işlem sıcaklığında çelikteki karbonla birleşerek seramik karakterli karbür tabakaları oluşturmaktadırlar. Saptanması gerekli olan parametreler işlem sıcaklığı ile süresi, banyo bileşenleri ve miktarlarıdır. Çelikte alaşım elemanlarının yüzdesi arttıkça kaplama tabakası kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla işlem güçlük arz etmektedir [16].

Termoreaktif difüzyon kaplama prosesi (TD prosesi olarak bilinen proses) veya termal difüzyon prosesi olarak da bilinen proses, 1971’de Arai ve arkadaşları tarafından Toyota Motor Firması’nın (Japonya) araştırma merkezi laboratuvarlarında aşınma problemlerinin çözümü için geliştirilmiştir. TD prosesi ile düzgün, ince, porozitesiz tabakalar, son derece sert karbürler içeren kaplamalar, çelik altlıklar (M2, H12, D2, D3) yüzeyinde başarıyla üretilmektedir.

TD işleminde, yüzeye kaplanması istenen metalin/elementin sıcaklığı 800–1200 °C olan ergimiş boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) banyosu içerisinde çözündürülmesi ve iş parçasının bu banyo içerisinde bir süre (örneğin 8 saat) tutulmasıyla gerçekleştirilir.

Kaplama prosesinde mekanizma şu şekildedir; Karbon yapıcı elementler boraks içerisinde çözünür. Banyodaki elementler iş parçasının yüzeyine taşınır ve altlık malzemesinin karbonu ile birleşerek yüzeyde karbür esaslı bir ince tabaka oluşturur.

Tablo3.1.Önemli termokimyasal proseslere bir bakış [17].

Yöntem	Difüze ettirilen Elementler	Kullanılan Madde				Kaplama Sıcaklığı °C	Altlık/tabak Malzeme						Sertlik Hv	Kullanım Sahası	
		Toz	Tuz Banyosu	Gaz	Plazma		Düşük Alaşımlı Çelik	Cr İu çelik	Cr-Ni geliştiği	Süper alaşım (Ni ve Co)	Dökme demir	Ti malzeme			
Karbürleme	C	•	•	•	•	850-950	•	•	•	•	•	•	•	700-1000	Aşınma
Nitrürleme	N	•	•	•	•	500-600	•	•	•	•	•	•	•	700-1500	Aşınma
Karbonitürleme	C+N	•	•	•	•	500-900	•	•	•	•	•	•	•	700-1500	Sürtünme
Borlama	B	•	•	•	•	800-1050	•	•	•	•	•	•	•	1500-2500	Aşınma
Silisyumlama	Si	•	•	•	•	950-100	•	•	•	•	•	•	•	-	Korozyon
Aluminyumlama	Al	•	•	•	•	750-1200	•	•	•	•	•	•	•	200-1200	Oksidasyon
Kromlama	Cr	•	•	•	•	900-110	•	•	•	•	•	•	•	1400-2000	Oksidasyon
Çinko Difüzyon Tabakası	Zn	•	•	•	•	400-450	•	•	•	•	•	•	•	300-400	Aşınma Korozyon

Altlıktan, tabakaya doğru sürekli karbon beslenmesi ve yüzeye biriken karbür yapıcı elementlerle tabakanın büyümesi gerçekleşir.

TD prosesinde etkili olan parametreler; banyo sıcaklığı, daldırma süresi ve kaplanmak istenen altlığın kimyasal bileşimidir. Altlık bileşimindeki karbon miktarının artması, yüzeyde oluşturulan tabaka kalınlığını azaltmaktadır. Artan banyo sıcaklığında karbonun difüzyonunu önemli ölçüde arttırdığı için tabaka kalınlığı artar. Sıcaklık ve tutma süresi elde edilmek istenen kalınlığa bağlıdır. Bu işlem sonrasında 5-10µm kalınlığında bir yüzey tabakası elde edilir. Kaplama sertliği yüzeyde oluşturulan karbürün cinsine göre bağlı olarak 1200–2000 HV arasında değişmektedir.

TD prosesinin en önemli avantajı, yüzey kaplamasının metalurjik bağ ile çelik altlığa bağlanmasıdır. TD prosesinin diğer avantajları şunlardır; Basit donanım, kolay kaplama operasyonu, seçici karbür kaplama, düşük maliyet, kompleks geometride üniform kaplama kalınlığı, uzun banyo ömrü, koruyucu atmosfer gerektirmemesi, kolay su verebilme işlemi (göbek sertliği) ve çevre dostu olmasıdır.

TD işleminin endüstriyel uygulamaları şunlardır; Karbürlerin mükemmel özelliklerinden dolayı karbür kaplı kalıplar, presler, döküm, dövme, boru çekme, tel yapımı, kauçuk ve plastik imalatında ayrıca, kesme takımı, bıçaklar ve otomobil parçalarında kullanılmaktadır. [17].

3.3. Termoreaktif Difüzyon Yöntemleri

Termoreaktif difüzyon prosesi ile kaplanmak istenen iş parçaları bir toz karışımının içine gömülür. İş parçasının içine gömüldüğü karışımlar genellikle üç ana bileşenden meydana gelir: Yüzeye biriktirilmek istenen element kaynağı (verici malzeme, ferro alaşımlar: Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ti, veya saf metal tozları: Fe, Cr, Si, Al vb). Karışım tozlarının birbirleriyle sinterleşmesini önlemek için, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve işlem sıcaklıklarında kararlı (altlık ve karışım tozları ile bir reaksiyon meydana getirmeyen) inert bir dolgu maddesi (genellikle Al_2O_3 veya SiO_2). Biriktirilecek metal elementini buhar fazına taşıyacak olan bir aktivatör (genellikle NH_4Cl veya

NaF). Kaplama proseslerinde kullanılan örnek kutu karışımları Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2. Alüminyumlama prosesinde kullanılan karışım bileşim (a/o) [17].

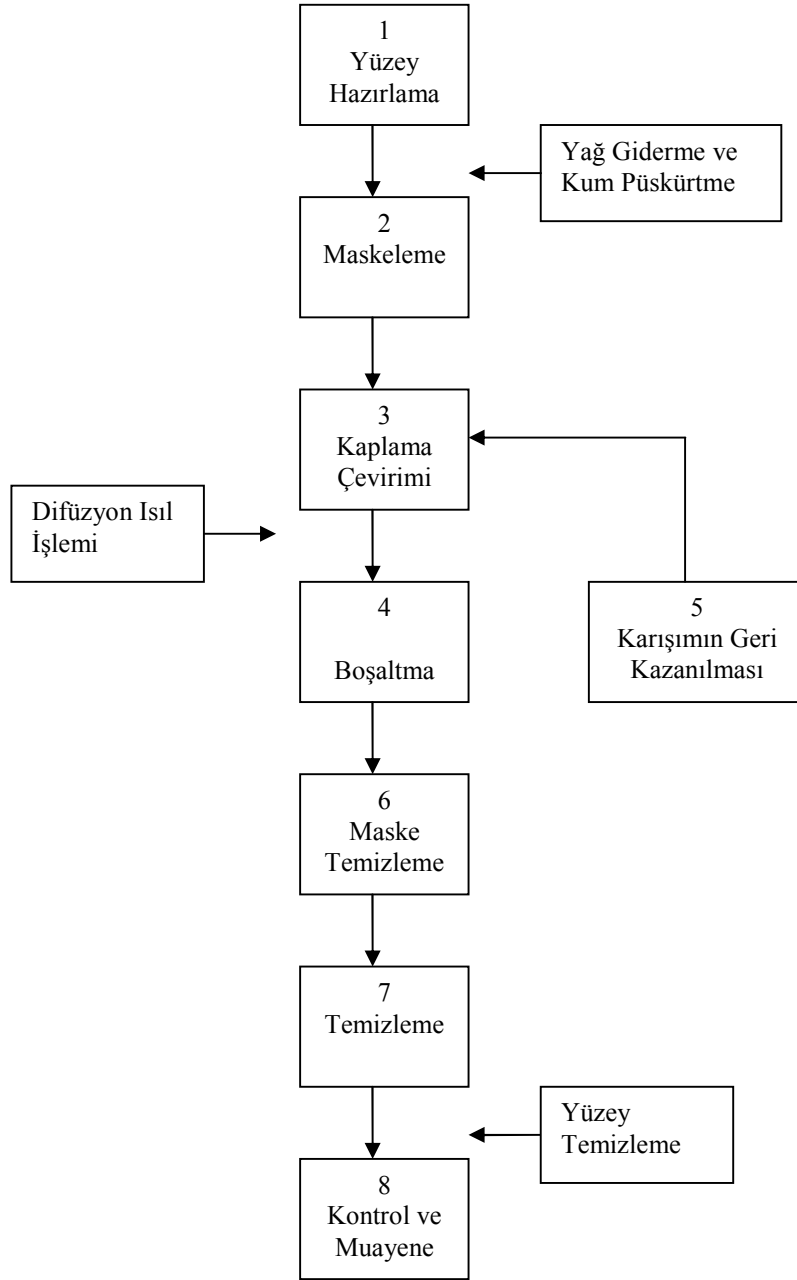
Karışım	Al ₂ O ₃	NH ₄ Cl	Al	Si	Fe	Ni	Ti	Cr
Alüminyumlama	63	2	10	-	14	11	-	-
Silisyumlama	78	2	-	20	-	-	-	-
Titanyumlama	15	15	-	-	-	-	70	
Kromlama	15	15	-	-	-	-	-	70

Proseste kullanılan altlığın karbon içeriğine bağlı olarak, düşük karbon miktarında metalik tabakalar(Alüminyum, krom, titanyum, silisyum), yüksek karbon içeriğinde ise kullanılan ferro-alaşımın cinsine bağlı olarak da seramik esaslı tabakalar (krom karbür, titanyum karbür, vanadyum karbür vb.) elde edilebilir.

Termoreaktif difüzyon prosesi ile fırında soğutulmuş üretilen kaplamalar, altlığın mukavemetinin artırılması amacıyla ilave bir ısıl işleme tabi tutulabilir. Isıl işlemler tuz banyosunda 800-850°C arasında yapılır. Termoreaktif difüzyon tekniğinin genel akım şeması Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

Termoreaktif difüzyon yöntemi, difüzyonlu kaplamaların üretimine imkan sağlar. İş parçası ile altlık yüzeyinde oluşturulan tabaka arasında elementel alışveriş (difüzyon) söz konusudur ve bunun neticesinde altlık/kaplama tabakası arasında kuvvetli bağlar oluşur. Elde edilen tabaka ya altlığın ana element(ler)i ile difüze ettirilen alaşım elementinin katı eriyiği ya da bileşikler şeklinde olabilir. Özellikle düşük karbonlu çeliklerin yüzeylerinin karbonca zenginleştirilmesine yönelik bir işlem olarak bilinmesine rağmen, demir, çelik ve süper alaşım esaslı malzemelerin yüzeylerinde Cr, Al, Si ve Ti esaslı tabakaların biriktirilmesi için de uygulanmaktadır.

Termoreaktif difüzyon, geleneksel bir proses olmakla birlikte, halen özellikle yüksek sıcaklık kaplamalarının üretilmesi için en yaygın kullanılan prosestir. Bu prosesin başlıca avantajları şunlardır:



Şekil 3.1 Termoreaktif difüzyon prosesinde işlem sırasının şematik gösterilişi [17].

- Pahalı bir altyapıya ihtiyaç yoktur, özellikle küçük parçalar için çok ekonomik altyapılar bile yeterlidir,
- Yüzey stabilitesini etkin bir şekilde geliştirir,
- İş parçasının tüm yüzeyleri kaplanır (toz karışımı ile temas etsin veya etmesin)
- Proses vakum, inert ve açık atmosferde dahi kolaylıkla uygulanabilir,
- Üretilen kaplamaların altlığa yapışması mükemmeldir,

- Teknik çelikler, Armco Demir, dökme demirler, sinterlenmiş malzemeler, süper alaşımlar vb. geniş bir malzeme grubuna başarıyla uygulanabilir.
- Kaplama bileşimi ve mikroyapısı itinalı yapılan ön hazırlıklar neticesinde nispeten rahat kontrol edilebilir.

Prosesin dezavantajları ise şunlardır; İşlem sıcaklığı yüksek ve kaplama süresi uzundur. Toz karışımının kütlesi büyük ve özellikle inert dolgu malzemesinin termal iletkenliğinin düşük olmasından dolayı, kutunun işlem sıcaklığına ısıtılması uzun sürer. Bu yöntem kullanılarak yapılan işlemler aşağıda sıralanmıştır. [17].

3.3.1. Kromlama

Bir metal veya alaşımın yüzeyinin kromla doyurulması prosesi olan kromlama, yüksek sıcaklıkta yüzey korunması (özellikle düşük alaşımlı çeliklerin oksidasyon direncini arttırmak) için kullanılan bir kaplama türüdür. Çelik parçalarının yüzeyinin kromla doyurulması 800°C'ye kadar olan sıcaklıklardaki gaz korozyonuna yüksek bir direnç sağladığı gibi taze su, deniz suyu ve nitrik gibi ortamlara karşı anti-korozif özellikler kazandırır.

Kromlama yönteminin daha ayrıntılı bir tanımlanması R.Samuel ve N.A. Lockington tarafından, prosesin temelleri ortaya koyulmak suretiyle yapılmıştır. Prosesin ilk zamanlar geniş ticari uygulamalarına engel olan faktörler, malzeme özelliklerini olumsuz yönde etkileyen (tane irileşmesi ve dekarbürizasyon) yüksek sıcaklık (1300 °C), karışım tozunun (ferro-alaşımların) pahalı olması, ısıtma işlemi ve ocakların inşasındaki zorluklardır.

1927'de Marshall tarafından krom tozunu numune yüzeyine taşımak olan bir taşıyıcı madde (aktivatör) kullanıldı. Aktivatör olarak CaOCl_2 kullanılmasıyla proses sıcaklığının 1050 °C'ye düşürülmesi mümkün oldu. Uygulamaların ilk amacı altlık yüzeyinin kromca zenginleştirilmesiyle, yüksek kromlu çeliklerin özelliklerinin elde edilmesiydi.

Kromlama 1950'li yılların başlarından itibaren düşük alaşımlı çeliklerin oksidasyon, korozyon direncini geliştirmek amacıyla geniş ölçüde kullanılmıştır. Proses, 1960'lı

yılların ortaları ile 1970’li yılların sonları arasındaki dönemde, Ni ve Co esaslı alaşımlara ve demir alaşımlarına uygulanması ile dikkat çekmiştir. 1960’ların sonunda süper-alaşımlardan imal edilen gaz türbin kanatçıkları Al ile kaplanmaya başlamıştır. 1970’lerde ise silisyum kaplamalar yüksek sıcaklık uygulamaları için servise girmiştir. Bu tür uygulamalar ile yüksek sıcaklık gaz türbin alaşımlarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Daha sonraki yıllarda türbin kanatları Ta, Nb, Mo ve Cr esaslı refrakter metaller de kaplanmaya başlamıştır. Termoreaktif difüzyon prosesi, son 25 yıldaki gelişmeler sonucu bazı modifikasyonlara uğramış ve yeni teknikler türetilmiştir.

Kromlama demir esaslı malzemelerin oksidasyon direncini arttırmak için yıllardır kullanılmaktadır. Kaplama prosesi, bir krom kaynağı (saf krom veya ferro-krom), inert dolgu malzemesi (genellikle Al_2O_3) ve halid aktivatör (NH_4Cl , NH_4I , vb) içeren toz karışımında çeliğin yüksek sıcaklıkta difüzyona tabi tutulması şeklinde uygulanır. 1-3 mm kalınlığında kaplama oluşturmak için; kutu, kuru bir inert gaz veya hidrojenle 10-16 saat süre ile $1000-1300^{\circ}C$ ‘de ısıtılır. Kaplamaların inert atmosferde üretilebilmesine rağmen kuru hidrojen tercih edilmektedir. Kuru hidrojen, karışımda bulunan kromoksitleri azaltır. Kromlamada meydana gelen reaksiyonlar şunlardır:

Amonyumklorürün ayrışması:



Krom klorür oluşumu:



Yer değiştirme reaksiyonu ve krom birikmesi

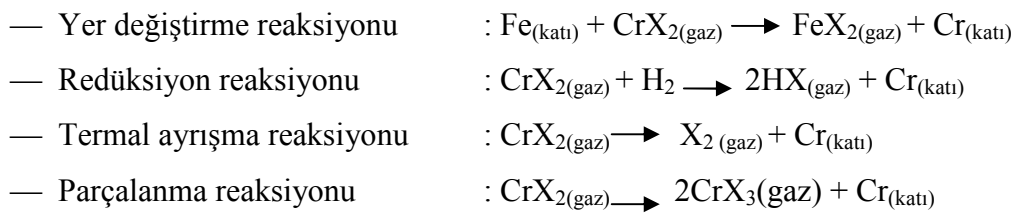


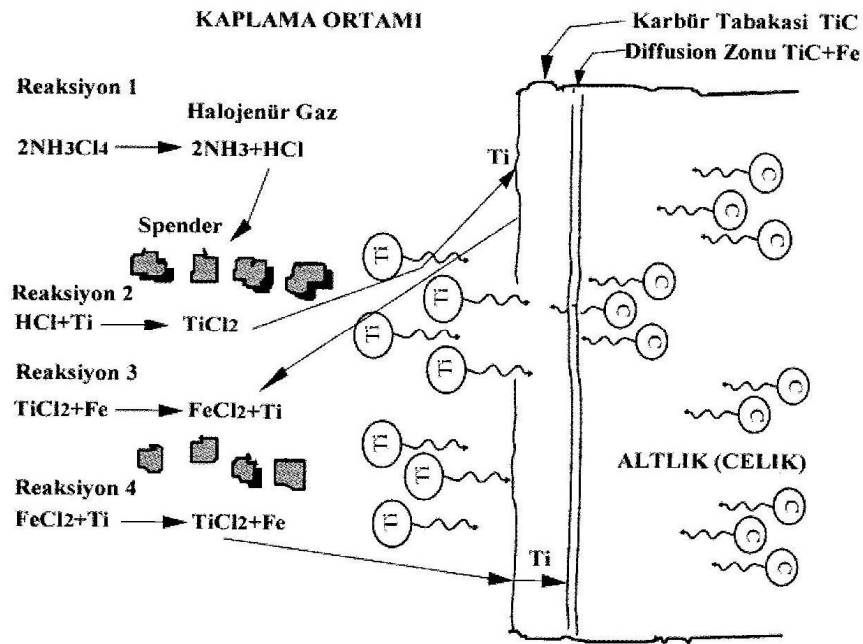


Kromlama prosesinde parça (950-1050 °C arasında) krom diklorür (CrCl_2) ve krom triklorür CrCl_3 , krom veya ferro-krom üzerinden hidrojen buharının geçirilmesiyle elde edilir. Kromlama (difüzyon) sıcaklığında, CrCl_2 veya CrCl_3 buharları iş parçası yüzeyi ile temas eder. Bu, atomik kromun demire difüze olmasına yol açacak şekilde serbest kalmasına neden olan bir yer değiştirme reaksiyonu meydana getirir. Düşük karbonlu (%0,1 C) çelikte, difüzyon tabakası α - demirde çözünen bir krom katı çözeltilisi şeklindedir. Yüksek karbonlu çeliklerde ve tabaka tamamen $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ krom karbür tabakasından ibarettir. Karbür tabakasının oluşması için tabakanın altlığın karbonu ile birleşmesi gerekmektedir. Yüzeyi kromlanmış demirin yüzey sertliği 250-300 HV iken yüksek karbonlu çelik yüzeyinde oluşan karbür tabakasının sertliği 1300-1600 HV'dir.

İlk kromlama çalışmaları Samuel ve Lockington tarafından gerçekleştirilmiştir. Kromlama/titanyumlama uygulanmasında oluşan birikme süresi şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Kaplama işlemi, kutu karışımındaki kromun oksidasyonunu önlemek amacıyla havasız ortamda yapılmalıdır. Kromlama işlemlerinde genellikle aktivatör olarak NH_4Cl kullanılır. Bu aktivatörün parçalanmasıyla açığa çıkan H_2 metal yüzeyine krom biriktirmek için kromoksitleri ve halidleri redüklemektedir [17].

Kromun metalik yüzeye çöktürülmesinde mümkün olan 4 reaksiyon vardır. Bunlar yer değiştirme, redüksiyon, termal ayrışma ve parçalanma reaksiyonlarıdır.





Şekil 3.2. Kromlama prosesindeki reaksiyon basamaklarının şematik gösterilişi [17].

Biriktirme reaksiyonları, klorür, bromür ya da florür aktivatörleri kullanıldığı zaman, 1000°C 'nin altında hidrojen redüksiyonuyla, 1200°C 'nin üzerinde değişim reaksiyonuyla gerçekleşmektedir. $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ arasında, artan sıcaklıkta bir karışım reaksiyonu (redüksiyon+yer değiştirme) meydana gelmektedir. 1100°C ' de reaksiyonun yarısı yer değiştirme reaksiyonu ile gerçekleşir. İyodür aktivatörlerin kullanılması durumunda birikme, temel parçalanma ile olmaktadır. Bu reaksiyonlardan biri ile çöken krom demire difüze olurken serbest kalan ürün gazları geri döner ve aktivatör ile tekrar reaksiyona girerek aktivatörü geri kazanır.

Karbon içeren çeliklerin kromlama uygulamalarında, karbür tabakaları üretilebilmesi için çeliğin en az % 0.2-0.4 C içermesi gerekir. Karbür tabakasının faz bileşimi altlık malzemesinin karbon içeriğine ve kullanılan toz karışımına bağlıdır. Düşük karbon içeriklerinde M_{23}C_6 tipi karbürle, yüksek karbon içeriklerinde M_3C ve uzun tutma sürelerinde ise M_7C_3 tipinde karbür tabakaları meydana gelmektedir. Karbür kaplamaların farklılıkları sertlik ölçümleriyle anlaşılabilir. M_7C_3 karbür tabakasının mikro sertlik değeri $1200\text{-}1600\text{ HV}$ iken M_{23}C_6 ise 1800 HV ' dir. [17].

3.3.2. (Cr,Al)N Kaplamalar

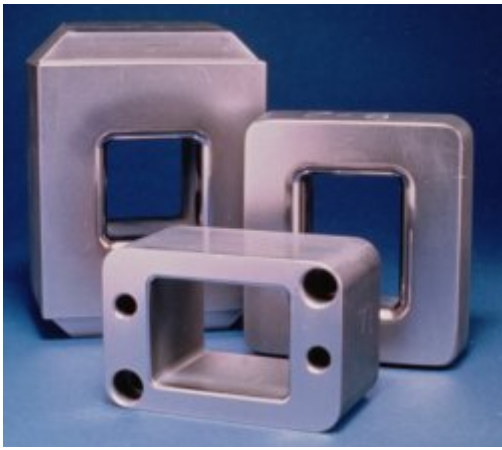
Son yıllarda üretim proseslerinin (Talaşlı imalat ve döküm prosesleri) verimliliği kullanılan takımların (kalıplar, kesici takımlar vb.) ömrü ile doğru orantılıdır. Takım ömrü üretim hızını ve maliyetleri doğrudan etkilemektedir. Özellikle talaşlı imalattaki bütün kesici takımların, takım ömrünün yüzey işlemleri ile uzatılması sağlanmıştır. Bu yüzey işlemleri içerisinde kesici takımın aşınma direncini arttıran sert kaplamalar ön sıralarda yer almaktadır. (CrN, Cr-Al-N, CrSiN)[18].

CrN kaplamalar tipik geçiş metallerin nitrür kaplamaları gibi yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, ve korozyon direncine sahiptir. (Şekil 3.3) CrN kaplamalara ait bazı özellikler Tablo 3.3'de verilmiştir. Fakat CrN kaplamaların oksidasyon direnci 600 °C ile sınırlıdır.. Yüksek sıcaklıktaki döküm proseslerinde yaşanan patlamalar sert koruyucu kaplamalarda termal kararlılığının önemini ortaya çıkartmaktadır. Bu yüzden üretkenliği ve takım ömrünü arttırması sebebi ile geniş olarak basınçlı döküm ile metalleri şekillendirme ve talaş kaldırma uygulamalarında kullanılmaktadır.

Tablo 3.3. CrN özellikleri [19-23]

Kimyasal Bileşimi	CrN
Sertlik (HV 0,05)	2800±400
Oksidasyon Sıcaklığı (°C)	700
Sürtünme katsayısı	0,55
Kalınlık (µm)	3-5
Yüzey Pürüzlülüğü (Ra µm)	0,20
Renk	Gümüş Grisi

CrN ince kaplamalardaki yüksek sıcaklıklardaki bu sıkıntılar CrN kaplamalara Al ilavesi yapılarak Cr-Al-N kaplamaların son yıllarda araştırılmasına neden olmuştur. Cr-Al-N kaplamalar CrN kaplamalarla kıyaslandığında daha yüksek sertlik daha düşük aşınma katsayısı ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğu gösterilmiştir. Özellikle oksidasyon direncini 800-900 °C 'ye kadar çıkartmıştır [24,25].



Şekil 3.3. CrN kaplanmış bazı makine parçaları [19,20]

Cr-Al-N kaplamalar farklı PVD metotları ile (DC magnetron Sputtring..) yöntemlerle başarıyla üretilmiştir [24].

3.3.3. Alüminyumlama

Alüminyumlama, iş parçasının yüksek ısı dirence sahip olması amacıyla (850–900°C'ye kadar) yüzeyin alüminyumla doyurulması işlemidir. Alüminyumlanmış parçaların bu özelliği, yüzeyde oksidasyon ve korozyona karşı güvenilir bir koruma etkisi sağlayan yoğun bir Al_2O_3 yüzey filminin oluşması nedeniyledir [26].

Kutu sementasyonu ile gerçekleştirilen alüminyumlama, iş parçasının yüksek ısı dirence sahip olması amacıyla, 850-900 °C'de yüzeyin alüminyumla doyurulması işlemidir. Alüminyumlanmış parçalar bu özelliği, yüzeyde oksidasyon ve korozyon

karşı güvenilir bir koruma sağlayan yoğun bir Al_2O_3 yüzey filminin oluşması sonucunda kazanmaktadır. Alüminyumlama yüksek sıcaklıkta metalik kaplama sistemlerinden biridir. Kaplama da alüminyumdan yararlanılan özellikler şunlardır:

- Korozyona karşı direnç,
- Parlak metalik dış görünüş,
- Yansıtma,
- İyi elektrik iletkenliğidir.

Alüminyum ile çelik metaller arası bileşiğinden yararlanılan özellikler ise;

- Oksitlenmeye karşı yüksek direnç,
- İyi aşınma direnci,
- Yüksek sertliktir [26].

Aluminid kaplamalar, kutu aktivitesi bakımından ikiye ayrılır:

- a) Düşük aktiviteli kutularda alüminyum kaplama
- b) Yüksek aktiviteli kutularda alüminyum kaplama

Düşük alüminyum aktiviteli kutular daha çok altlık metalinin dışarıya doğru difüzyonuna sebep olurken, yüksek aktiviteli kutular alüminyumun içeriye (altlığa) doğru difüzyonuna yol açmaktadır.

Yüksek aktiviteli proseste, alüminyum içeriye doğru difüzyonu ile bir dış Ni_2Al_3 tabakası oluşur. Bu durumda, alüminyum kaplama işleminden sonra gevrek yüzey tabakası Ni_2Al_3 'ün $NiAl$ 'e dönüşmesi için ilave bir ısıl işlem (800-1100 °C arasında) gereklidir. Genellikle, yüksek aktiviteli prosesle elde edilen kaplamalarda üç zon bulunmaktadır. En dıştaki zonda, alaşımda mevcut olan karbürler gibi ikinci faz partikülleri bulunur; orta zon çökelti içermeyen, yoğun $NiAl$ zonudur; en iç zon ise altlık ve $NiAl$ zengin tabaka arasındaki reaksiyonun bir sonucu olarak meydana gelen dönüşüm ürünlerini içerir.

Düşük aktiviteli prosesinde, nikel dışarıya doğru difüze edilir. Bu durumda, nikelin dışarıya doğru difüzyonunun bir sonucu olarak, karışımından bir takım partiküller yakalanmış olarak kaplama içinde bulunur.

Aluminid kaplamaların korozyondan koruma işlevi, yüzeyde oluşan oksit esaslı alumina kabuğuna bağlıdır. Tipik olarak bu tür kaplamalar 30-100 µm kalınlığındadır ve genellikle %30'un üzerinde alüminyum içerir. Bu kaplama ile birçok uzay (havacılık) endüstri ve deniz makine uygulamalarında gayet tatminkâr bir performans sağlanır. Kaplama kalınlığının az olması, kaplamanın servis ömrünün az olmasına neden olur. Şiddetli sıcak korozyon koşullarında veya 1100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda aluminid kaplamalar sınırlı koruma sağlarlar, bu bakımdan, hem difüzyonsuz kaplamalar hem de modifiye edilmiş kaplamalar artan oranlarda kullanılmaya başlamıştır [26].

Difüzyon kaplama alaşımları FeAl, FeAl₃ v.b yüzey alaşım tabakası şeklindedir. Bu sistemde, gevrek metaller arası bileşikler tehlikelidir. Altlık ve kaplama arasındaki difüzyon basıncı yer tabakası kaplama sistemindeki elementlerin kristaller arası difüzyonunu engellemek için gereklidir.

Tozlarla gaz fazından doyurma da en geniş ölçüde kullanılan metod Alüminyumlama'dır. Oksitleyici bir ortamda alüminyumlanmış parçanın ısıtılmasıyla parça yüzeyinde ince kuvvetli bir Al₂O₃ filmi oluşur ve daha fazla oksitlenmeye karşı parçayı korur. Alüminyumlama derinliği kullanılan metoda ve koşullara bağlı olarak 0.02–0,8 mm olabilir. Alüminyumlamada;

- Ferro alaşım veya toz şeklindeki alüminyum
- Seramik faz, (metalik bileşiklerin aglomerasyonunu engellemek için)
- Uçucu halit, (alüminyum için kimyasal transfer ortamı yaratmak için) gereklidir

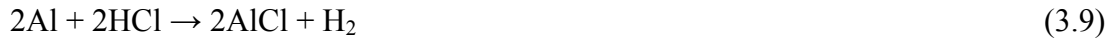
Kutuda alüminyum içeriği %5–60 arasında değişir. Kutuda iki reaksiyon gerçekleşir [26].

3.3.3.1. Alüminyumlama Reaksiyonları

Kutu sementasyon prosesinde, parçalar bir retorta 6-24 saat süre ile bir alüminyumlu toz karışımının içerisinde işleme tabi tutulur. Kutu-difüzyon prosesinde 1000°C’de bir seri reaksiyon meydana gelir [26]. Bunlar klorür oluşumu, alüminyumun ayrışması ve faz oluşumu şeklindedir:



Klorür oluşumu



Al ayrışması



Faz oluşumu



Kaplama reaksiyonlarının hızı, kaplamaların mobilitesi, buhar malzemesinin mobilitesi ve kaplanacak alaşımın (altlık) yüzeyinde ve kaynak malzemesinin

yüzeyinde alüminyum konsantrasyonundaki farklılıklarla kontrol edilir. Alüminyumlama 950–1050°C de 3–12 saat süreyle uygulanır. Bir diğer metod ergimiş alüminyum banyosunda alüminyumlamadır. Bu banyoda %7–8 nispetinde, çeliğin çözünmesini engellemek için demir bulunur ve işlem 700–800°C de 1–1,5 saat süreyle uygulanır. Katı fazdan doyummayla kimyasal ısıl işlemin, nispeten nadir proseslerin bir örneği alüminyum metalizasyonu (püskürtülmesi) yoluyla alüminyumlamadır ki, bu işlem takriben 900–1000°C de 2–4 saat süreyle difüzyon tavlamaşı uygulanır.

Bir flaks tabakası altında ergimiş alüminyumda yeni hızlı alüminyumlama metodu büyük bir pratik öneme haizdir. Yüzeyi dikkatli bir şekilde temizlenmiş iş parçası altta ergimiş alüminyum olan bir banyo da bir sıvı flaks eriğinde (örneğin, %40 KCl+%40 NaCl+%10 Na₃AlF₆ ve %10 AlF₃) ısıtılmaktadır. Flakstaki ısıtma 4–5 dakika sürer ve sonra parça 720–780°C'lik bir sıcaklığa sahip ergimiş alüminyuma bırakılır. Bu ortamda işlem gören parçanın tipine bağlı olarak parça birkaç saniyeden 10–15 dakikaya kadar tutulur [26].

— 0.04 ve 0.5 mm kalınlıklı saf bir alüminyum tabakası

— Esasen x çözeltilisinden ibaret 0.015–0.05 mm kalınlıklı bir difüzyon tabakası

Alüminyumlama, karbon içeriği düşük alaşımlı çelikler ve paslanmaz çeliklere uygulanabilir. Çeliklerde, alüminyum kaplamalar 500°C ye kadar iyidir, daha yüksek sıcaklıklarda gevrek metallar arası bileşikler oluşur. Alüminyumlanmış çeliklerin oksidasyon direnci paslanmaz çeliklerden daha iyidir. İşlenmiş metal mukavemet kazanır ve yüksek sıcaklıklar da (900°C) havaya ve kükürt gazlarına karşı iyi korozyon direnci gösterir. Alüminyumlanmış çelikler petrol ve kimya endüstrisinde (sülfürik asit üretiminde v.b) ısı değıştirici olarak ve diğer sıcak yüzeylerde kullanılır. Ayrıca çeliklerin ve daha düşük oranda dökme demirin tufal oluşturma direncini arttırmak için kullanılmaktadır. Diğer bir uygulanması ise refrakter nikel alaşımlarından yapılan gaz türbin döküm bıçakları ile ilgilidir. Bu proses genellikle sulu ortamlar için tavsiye edilmez. Metalizasyon ile alüminyumlama, otomobil valfları ve hatta anti korozyon özelliğı nedeniyle galvanizleme yerine plaka ve tellerde uygulanmaktadır [26].

3.3.3.2. Alüminyumlama çeşitleri

Toz alüminyumlama:

En çok kullanılan yöntemdir. Parçalar toz halindeki alüminyum veya ferro-alüminyum için kimyasal transfer ortamı olarak etki eden uçucu halojen (amonyum klorür) ile metalik bileşenlerin aglomerasyonunu önlemek için inert dolgu malzemesinden (kil, alümina veya şamot) ibaret bir karışım bulunan bir kutu içerisine yerleştirilmektedir. Kutular 950–1000°C arasındaki sıcaklıklarda birkaç saat tutulurlar. Verilen bir sıcaklıkta gerekli zaman difüzyon tabakası derinliğine bağlıdır.

Toz alüminyumlamada meydana gelen kimyasal reaksiyonlar amonyum klorürün yüksek sıcaklıkta amonyum ile hidrojen klorüre ayrışmasıyla başlar.



Hidrojen klorür, alüminyum klorür meydana getirecek şekilde alüminyumla (veya ferro-alüminyumla) reaksiyona girer [].



Ardından demirle temas edilmesi halinde;



Reaksiyonu meydana gelir ve atomik alüminyum demire difüze olur. (Fe-Al alaşımı oluşur). Alüminyumlama işlemini bazen 900–1000°C'deki bir difüzyon tavlama izler. Alüminyumlama aşırı doymuş yüzey tonları tabakanın gevrekliğini artırır. Difüzyon tavlama yüzeydeki alüminyum konsantrasyonunu azaltır, alüminyum çeliğin daha derin kısmına difüze olur ve bu şekilde gevreklik de azalmış olur.

Daldırma alüminyumlama:

Bu işlem çelik parçaların, iş parçasının korozyonunu önlemek için %6–8 oranında demirle doyurulmuş bir sıvı alüminyum banyosuna daldırılması ile gerçekleştirilir. Banyo sıcaklığı 750–800°C'dir ve bu işlem 45–90 dakika süre ile uygulanır. Bu şekilde 0.2–0.35 mm kalınlığında bir alüminyumlanmış tabaka elde edilir. Alüminyumlamayı takiben difüzyon tavlama yapılr. Bu prosesin dezavantajı alüminyumla aşırı doymuş tabakanın sebep olduğu gevrekleşme ve alüminyumun ergitildiği potanın kısa servis ömrüdür.

Toz karışımı veya daldırma yöntemiyle elde edilen alüminyumlanmış tabaka demirde alüminyumun katı bir eriyiğidir. Tabaka yüzeyinde alüminyum miktarı yaklaşık %30 civarındadır. Çelikteki karbon miktarı veya alaşım elementlerindeki artış alüminyumun difüzyonunu azaltır.

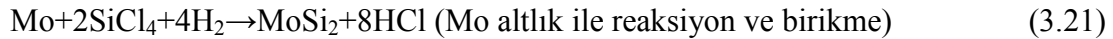
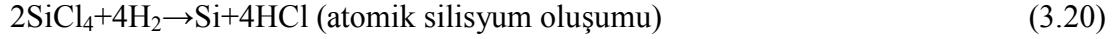
Yukarıda tanımlanan iki alüminyumlama metoduna ilave olarak çeliğe alüminyum kaplama çeşitli metotlarla yapılabilir. Böyle bir metoda, alüminyum çeliğe basitçe mekanik olarak kaplanır (plating ve metal püskürtmeyle) ve ardından yüksek sıcaklıkta tavlanaarak çeliğe difüze edilir. Alüminyumlama sadece çeliğe değil, dökme demir, nikel ve kobalt bazlı alaşımlara da uygulanmaktadır [26].

3.3.4. Silisyumlama ve silisitler

Silisyumlama, iş parçası yüzeylerinin silisyumla doyurulması işlemidir. Silisyumlanmış malzemeler, asidik ortamlara (deniz suyu, nitrik, sülfürik ve klorik asit) karşı yüksek korozyon direnci, yüksek sıcaklıklara karşı da yüksek oksidasyon/tufalleşme direnci gösterir. Silisit kaplamaları 700°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. İntermetalik bir karaktere sahip olan silisit kaplamalar, türbinlerde uygulama alanı bulmuştur. Silisit kaplamalar, kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve kutu sementasyonu gibi iki ana metotla üretilir.

Gaz silisyumlama prosesinde retort içerisindeki çeliğin üzerinden silisyum halojenür(SiCl_4) buharı geçirilir. Bu yöntem CVD tipi bir tekniktir. Prosesde demirle halojenürün reaksiyonu sonucu, metale difüze olan atomik silisyum oluşur.

Silisyumlama işlemi özellikle molibden, Ni-, Co- esaslı süper alaşımlara, wolfram, titanyum, düşük alaşımlı çelikler ve demir esaslı malzemelere uygulanmaktadır. Molibden esaslı bir altlığın silisyumlanması aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Silisit kaplamaların üretilmesinde kutu sementasyonu prosesi daha yaygın kullanılmaktadır. Kullanılan proses, diğer metallere uygulanan termokimyasal yöntemlerin aynısıdır. Silisyumlamada florür aktivatörler (AlF_3 , NaF , NH_4F) daha fazla kullanılmaktadır. Kutu sementasyonunda işlem, SiC tozunun klor ile 950-1000 °C arasında reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Üretilen tabaka kalınlığı 100-250 µm arasındadır.

Silisyum kaplamalar kimya, kağıt ve petrol endüstrisi makine elemanlarında (pompa şaftları, sıkı geçmeler, cıvata-somun) kullanılmaktadır. Refrakter metallere kombine üretilen silisit kaplamalar ise türbinlerde, uçak ve uzay endüstrisinde koruyucu tabakalar olarak görev yaparlar [17].

Farklı sıcaklıklarda korozyona neden olan sıvı ve gaz ortamlara karşı direnci arttıran bir metot olarak metallerin ve alaşımlarının silisyumlanması, modern teknolojiye yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit ve diğer metal olmayan maddeler de yaygın olarak silisyumlanmaktadır. Eşyaların yüzeyleri katı, gaz ve sıvı ortamlarda silisyuma doyurulabilmektedir. Hakkında en çok makale yayınlanmış olan en etkin iki metot aşağıdakilerdir [27].

Silisyumlanmış tabakanın mikroyapısı yüzeyde parlak dağlanmamış bir tabaka ile karakterize edilmektedir. Bu, α-demirde bir silisyum katı eriyiğidir. Difüzyon tabakasının arkasında genellikle bir perlit segragasyonu meydana gelir. Sonrası göbek yapısıdır. Bu, yapı türü karbonun silikoz ferritle çözünürlüğü düşük olduğundan difüzyon tabakasından karbonun dışarı atılması sonucunda oluşur. Düşük sertlikte (200–300 HV) olmasına rağmen, silisyumlanmış tabaka çok

gevrektiler ve kesme takımlarıyla işlemede büyük güçlükler yaratır. 170-200°C'de yağla doyurulduktan sonra yüksek aşınma direnci kazanır. Tabakasının spesial özelliği yüksek porozitesidir. Kimya, kağıt ve petrol sanayii makine elemanlarında (pompa şaftları, fittingler, cıvata-somun vs) [28].

Silisyumlama çeliğin veya temper dökme demirin yüzeyini, çevreleyen ortamdan difuze olan silisyumla doyurulması prosesidir. Silisyumlanmış çelik deniz suyu, nitrik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi ortamlara karşı yüksek korozyon direnci, yüksek sıcaklık tufalleşme direnci (750°C'ye kadar) ve bir dereceye kadar yüksek aşınma direnci kazanır.

3.3.4.1. Silisyumlama yöntemleri

Silisyumlama iki ana metotla uygulanmaktadır [28]:

— **Kutu silisyumlama:** İş parçası ferro-silis (% 50-95 Si) , amonyum klorür (% 2-5) ve nötral bileşen (şamot veya kuvarz kumu) den oluşan karışıma gömülür. Proses 1100-1200°C'de 2-24 saat süreyle uygulanır. Elde edilen tabaka kalınlığı 0,2-0,8 mm arasındadır. Toz karışımlarında silisyumlama nadir uygulanmaktadır [28].

— **Gaz silisyumlama:** Çeliğin retort fırınlarında silisyum tetra klorür (SiCl₄) atmosferinde ısıtılması ile yapılmaktadır. Demirle reaksiyon sonucu, metale difüze olan atomik silisyum oluşur:



Retort önce silisyum karbür (karborundum) veya ferro-silisyumla yüklenmektedir. Fırın 950-1050°C ye ısıtıldıktan sonra klor veya klorhidrürü, düşük bir hızda retorttan geçirilir. Prosesin sonunda parça fırında 300–400°C'ye soğutulur. 0,5–1,25 mm kalınlıklı bir tabaka elde edilebilmesi için gerekli süre 2-5 saattir. Silisyumlanmış tabaka silisyumun α -demirdeki bir katı çözeltilisidir. Tabakanın yüzey zonundaki silisyum konsantrasyonu yaklaşık %14–15 Si civarındadır [28].

Metal geçiş silisitleri, intermetalik malzemelerle yakın benzerlik göstermektedir ve silisyum metal olmadığı ve yarı iletken olduğu halde silisitler, intermetaliklerle aynı grupta sınıflandırılmaktadır. Silisitler genellikle sert ve gevrek, yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Ayrıca sıcaklık direnç katsayısı pozitif ve paramanyetik özellik gösterirler. Bağ yapısı metal/silisyum oranına bağlıdır. Metalce zengin M_3Si ve M_2Si yüksek metalik özellik göstermektedir ve bu bileşiklerde metal atomu ile Si atomu izole edilmişlerdir. Kübik yapıdaki FeSi ve CoSi bir seri katı czelti meydana getirirler ve Fe-fazı zenginleştikçe yarı iletken özellikten metalik iletkenliğe geçiş göstermektedir. Bu durum malzemelerin manyetik ve elastik özelliklerini etkilemektedir. Bütün bu çalışmalar içinde sadece $MoSi_2$ 'nin karakterizasyonunda başarılı olunmuş ve yüksek sıcaklık fırınlarında ısıtıcı eleman olarak kullanılmaktadır. Daha sonra çeşitli silisit malzemeler koruyucu kaplama olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca ince film kaplama olarak mikro-elektronik devrelerde elektriksel özelliklerinden faydalanılmaktadır.

Toz karışımlarının silisyumlanmasında, silisyum kaynağı olarak elementer silisyum, demir silisyum veya silisyum karbit kullanılmaktadır. Karışımlarda ayrıca, reaksiyon kütlesinin kalıplaşmasını ve kaplanacak metalin yüzeyine yapışmasını önlemek amacıyla alüminyum oksit, şamot toprağı veya kimyasal reaksiyona girmeyen nitelikte başka maddeler kullanılmaktadır. Kullanılan difüzyon stimülatörü coğunlukla, karışımın % 2–5 ağırlık yüzdesi oranında NH_4Cl [29].

Farklı bileşimlerdeki toz karışımlarında, Armco demirinin ve karbon çeliklerinin silisyumlanması üzerinde yapılan Rusya kaynaklı ilk çalışmada 0,3–0,9 mm kalınlığında silisyuma doymuş bir katman oluşturabilmek amacıyla uzun bir işleme süresinin (10 saatten daha uzun), yüksek sıcaklık değerlerinin (1100–1200°C) ve oldukça yüksek miktarlarda silisyum içeren maddelerin kullanmasının gerekli olduğunu göstermiştir. Tablo 3.4' de, bu çalışmanın sonuçlarına göre silisyumlanmış katmanın kalınlığının çalışma koşullarına nasıl bağlı bir şekilde olduğu gösterilmiştir [30].

Silisyumsuz ve düşük silisyum içeren maddelerinin silisyumlama mekanizması ise Fitzer tarafından araştırılmıştır. Silisyumlama ortamı olarak % 6–20 oranında Si

içeren demir silisyum kullanılmıştır. Ortam 1500°C sıcaklığa ulaşına dek ısıtılmış ve sıcaklık 5 ile 30 saat süreyle bu seviyede sabit tutulmuştur. Silisyumlanmış katmanın incelenmesi sonucunda aşağıdakiler görülmüştür.

Tablo 3. 4. Armco demir ve çelikte silisyumlama ile oluşan tabaka kalınlığı [31]

Malzeme	Silisyumlama oranı	Silisyum karıştırma		Tabaka kalınlığı (μ)
		Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	
Armco demiri	Ferrosilisyum %79 Si	1100	2	0,1
		1100	12	0,22
		1200	3	0,3
St 10	%80 Ferrosilisyum	1100	2	0,02-0,05
	%20 Yanmaz tuğla çamuru	1100	12	0,20-0,23
St 10	%75 Ferrosilisyum %20 Yanmaz tuğla çamuru %5 NH ₄ Cl	1200	2	0,33-0,50
		1200	12	0,60-0,80
		1200	10	0,88-0,90
		1100	9	0,08
St 10	Ferrosilisyum %60 Si	1100	18	0,16
		1100	60	0,47
		1100	60	0,47

1) Silisyumlama işlemi, demir eşyaların üzerinde, metali hafif korozyona neden olan ortamlarda koruyabilen, %6-11 silisyum içeren bir kaplamanın üretilmesi için uygundur;

2) Ancak bu metot ile yüksek oranda silisyum içeren (%14–15), dolayısıyla ancak bu yüksek orana bağlı olarak eşyanın yüzeyinden bağımsız olan gözenekli bir katman oluşturulmuş olduğundan korozyona neden olan ortamlara daha dayanıklı katmanlar üretmek mümkün değildir;

3) Daha yüksek silisyum oranına sahip ortamlarda silisyumlama kaplama ile metal zemin arasındaki sınır katmanının hacmi, bu alanda Fe₃Si bileşiğinin oluşturulması sayesinde tatmin edici bir oranda arttırılmaktadır. Eşyaların merkezinde ve silisyumlanan katmanlarında istemeyen ölçüde partikül artışının da araştırma dahil

edilebilecek, bu sakıncalar uzun işlem sürelerinden ve yüksek sıcaklıklardan kaynaklanmaktadır, bu nedenle katı fazdan silisyumlama prosesi endüstride pek benimsenmemiştir [32].

Gaz silisyumlama prosesi düşük sıcaklıklarda ve daha kısa işlem sürelerinde yürütülmekte olup, bu sıkı ve yeterli kalınlıkta yüzde 13 ile 16 oranında silisyum içeren silisyumlanmış katmanların oluşmasını sağlamaktadır. Gaz silisyumlama; hermetik olarak kapatılmış potalarda veya dönen imbik ile donatılmış, gaz karbürasyonu için kullanılan benzeri fırınlarda yapılmaktadır. Metale silisyum difüzyonu işleminde ana silisyum kaynağı, gaz halindeki klorür veya hidrojen klorür içinde silisyumlu yatak (silisyum karpit, demir silisyum ve diğerleri) bulunan potadan geçirilmesi ile elde edilen silisyum tetra klorür (SiCl_4) buharıdır. Silisyum tetra klorür, metalin yüzeyinde, metalin içine daha aktif olarak nüfuz edebilen bir atomik silisyum çökeltisi bırakarak ayrılmaktadır. Burada gerçekleşen reaksiyon demir için aşağıdaki gibidir:



Ayrıca, eşyanın parçalarının silisyum içeren yatak ile doğrudan temas etmeleri sonucunda yüzey katmanı silisyuma doyurulmaktadır. Gaz silisyumlamada, eşyanın parçalarının silisyum içeren bileşim içine yatırılması gerekli değildir. Bir yandan silisyum içeren uygun bir karışım gaz girişinden beslenirken, parçalar potanın veya imbiğin merkezine ve gaz çıkışma doğru yerleştirilebilirler. Bu silisyumlama metodunda, oluşturulan katmanın kalınlığı daha az olup, daha homojendir, ancak eşyanın yüzeyi daha temizdir ki bu bazı hallerde daha avantajlıdır [32].

Tablo 3. 5' de silisyumlanmış katmanların, çalışma koşullarının yarattığı etkiye bağlı olarak değişen katman derinliği verileri bulunmaktadır. Tablodan da anlaşılacağı gibi, şarj ile eşyalar arasında doğrudan temas olmasa dahi difüzyon katmanının derinliği, aynı koşullarda katı hal silisyumlama ile karşılaştırıldığında daha fazladır [32].

Tablo 3. 5. Gaz silisyumlamamanın silisit tabakasının derinliğine etkisi [32]

Silisyumlanmış malzeme	Gaz örtüsü sağlayıcı	Gaz akımına direkt maruz bırakılmış numuneler	Üzeri tozla kaplanmış numune
Ferrosilisyum (%60)	Klor	0,53	1,38
Silisyum kabür	Klor	0,51	1,07
Ferrosilisyum (%60)	Hidrojen klorür	0,59	1,12
Silisyum kabür	Hidrojen klorür	0,62	0,95

Ancak sürekli klorür veya hidrojen klorür geçişinde, eğer geçiş aşırı yoğunsa, metal kaplanmış yüzeyde ve silisyumlanmış katmanın kendisi de yoğun bir şekilde erozyona uğramaktadır, bu da parçaların tamamen yararsız olmasına neden olmaktadır. Bu bağlamda, N.S. Gorbunov ve çalışma arkadaşları prosesinin tümü boyunca klorür geçirmek yerine reaksiyon alanının sadece bir kez (silisyumlama başlamadan önce) oda sıcaklığında gaz ile doldurulduğu modifiye edilmiş bir gaz silisyumlama prosesi önermişlerdir. Ancak bu koşullar altında dahi, reaksiyon hacmini aşırı miktarda klorür ile doldurmaktan kaçınılmalıdır. Araştırmalar proses için en elverişli konsantrasyonun, kaplanacak santimetre kare başına 1–2 ml Cl₂ olduğunu göstermiştir [32].

Tablo 3.6. Bazı çelik ve demirlerin mikro sertlik değerleri [32]

Çelik	Mikro sertlik değeri (kg/mm ²)
U12	765
U8	210
45	148
10	137
Demir	128

Tablo 3. 7. Sıcaklığa ve zamana bağlı olarak oluşan silisit tabakasının kalınlığı(μ)[32]

Zaman (saat)	Silisyumlama sıcaklığı °C			
	950	1000	1050	1100
1	72	104	138	178
2	116	151	188	234
3	136	190	235	307
4	149	216	168	362

Demirin silisyum içeriği arttıkça, silisyum içeren katmanın kalınlığı azalır, örneğin 2 saatlik 1000°C sıcaklıktaki silisyumlama koşullarında çelik 45 için 106 μ , çelik U8 için 65 μ . ve çelik U10 için 42 μ . olmuştur. Araştırmacılar, yüksek karbon içeriğine sahip çeliklerde silisyumlanmış katmanın kalınlığının azalmasını, silisyum karpitlerin oluşumuna bağlamışlardır. Silisyumlanmış katmanların mikro sertliği oldukça yüksek olup, çeliğin karbon içeriği azaldıkça düşmektedir [32].

Krom çeliklerinin silisyumlanması ele alınmıştır. Aşağıdaki çelikler araştırma konusu olmuşlardır: 20, 20 Kh (% 1 Cr), Kh6 (% 6,3 Cr) ve Kh13 (% 12,4 Cr). Karşılaştırma metodu olarak, 1050–1200°C sıcaklıkta 3–12 saatlik sürelerle toz karışımlarında katı faz silisyumlama (demir silisyum, şamot toprağı ve amonyum klorür) ve klorürün 950°C sıcaklıkta 1–6 saatlik sürelerle demir silisyum ve şamot toprağından geçirildiği gaz silisyumlama metodu kullanılmıştır. Çeliğin krom içeriği yükseldikçe silisyumlanmış katmanın derinliği azalmaktadır. Demir ve basit karbon çelikleri üzerinde alınan sonuçlar, yani gaz silisyumlamasının katı silisyumlamaya göre daha etkin ve ekonomik olduğu doğrulanmıştır. Bu nedenle, 2 saat süreyle 950°C sıcaklıktaki gaz silisyumlama, 12 saatten uzun süren 1150°C sıcaklıkta gaz silisyumlama ile karşılaştırıldığında, difüzyon katmanı 2–2,5 misli daha kalındır. Silisyumlanmış katman eşit dağılmış, yoğun ve metal zemin ile kuvvetli bağlar oluşturmuş bir durumdadır. Yapılan deneyler silisyumlanmış Kh13 çeliğin, 1000°C kadar sıcaklıklarda gaz korozyonuna karşı yüksek dayanıklılık sağladığı görülmüştür, buna karşın düşük karbon içeren çelikler sadece 800°C kadar direnç göstermişlerdir. Bu, krom ve silisyumun çeliğin korozyon direnci üzerindeki kombine etkisinin, bunların her birinin ayrı ayrı etkilerinden daha güçlü olduğuna yönelik öneriyi doğrulamaktadır. Bu olgular, görünüşe göre, yüksek sıcaklıklarda

oksidasyona karşı oldukça dayanıklı olan krom silisitlerin oluşumu ile açıklanabilmektedir [32].

Bu bağlamda, silisyumlama kompleksi alaşım çeliklerinin, özellikle de krom çeliklerinin, farklı ortamlarda yüksek sıcaklıklarda bunların korozyon dayanıklılığının artırılmasına yönelik gelecek vaat edebileceklerdir. Aslında, kromun silisyumlanması, nikel çeliği EI417'de bu çeliğin V_2O_5 içeren ortamlarda kromaj, alüminaj ve alümino-silisyumlama ile korunmasına göre daha etkilidir. Silisyumlanmış kaplamalar hariç tüm kaplamalar, % 10 ila 41,6 V_2O_5 içeren kül ile temas halinde 500 saat boyunca $730^\circ C$ sıcaklıkta ısıtıldıkları testlerde başarısız olmuşlardır [32].

Bu araştırmanın verilerine göre, eşzamanlı olarak difüzyon ile silisyum ve alüminyuma doyurma işleminde, her bir elemente ayrı ayrı doyurma ile karşılaştırıldığında daha kötü bir sonuç elde edilmektedir [32].

Testin seyri sırasında örnekler soğutma devresinden (40 döngü $730^\circ C$ 'den $20^\circ C$ 'ye 15-20 dakika boyunca) geçirilmiş, silisyumlanmış katmanlarda pul pul dökülme veya bozukluk görülmemiştir. Ayrıca, $1150^\circ C$ sıcaklıktaki silisyumlanmış örnekler suda soğutulurken ne çatlaklarla karşılaşmış, ne de katmanlar ile metal zemin arasındaki bağlar bozulmuşlardır. 10, 20 U10 çelik ve SCh 18-36 ve SCh 24-44 işaretli gri demir kombine kromaj ve silisyumlamaya tabii tutulmuşlardır. Örnekler yüksek frekanslı akımda ve bir elektrikli fırında (karşılaştırma amaçlı) ısıtılmıştır. Proses sıcaklığı her iki durumda da $1050-1000^\circ C$, uygulama süresi belirtilen sıcaklığa ulaşılmasını izleyen 10-20 dakika olmuştur [32].

CrO işaretli demir krom ve Si75 işaretli demir silisyumdan meydana gelen toz karışımının üzerinde ve ayrıca % 5 oranında silisyum içeren toz krom alaşımı üzerinde doyurma işlemi yürütülmüştür. Reaksiyona girmeyen kütle şamot çamuru olup, proses başlatıcısı olarak kullanılan amonyum klorür ile birlikte her ikisi de sırasıyla % 20 ve 4 ağırlık yüzdesi oranlarında başlangıçtaki toz karışımına ilave edilmişlerdir. Yüksek frekanslı akım ile ısıtıldığında, çelik örnekler üzerinde elde edilen krom-silisyumlanmış katmanların kalınlığı 0,2-0,3 mm, dökme demir örnekler üzerinde 0,1

mm, elektrik fırını ile ısıtıldığında da her iki örnekte de 0,01 mm olmuştur. Çelik 10 üzerinde oluşan silisyumlanmış katmanların mikro sertliği 180–200 HV'yi geçmezken, U10 çelik ve dökme demirde bu sertlik 800–950 HV düzeyindedir[32].

Periyodik sistemin IV, V ve VI gruplarında yer alan elementler içinde bulunan refrakter geçiş metalleri bazı değerli özelliklere sahiptirler, bunlar arasında bulunan yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı olan önemli ölçüdeki dayanıklılıkları ve korozyona neden olan farklı birçok ortamın etkisine karşı gösterdikleri dayanıklılık bunları diğerlerinden farklı kılmaktadır. Refrakter geçiş metalleri birçok çalışmanın araştırma konusu olmuştur. Silisyumun, refrakter metallere difüzyonu, demir ve alaşımları ile genellikle aynı yoldan, yani katı faz yataklar veya gaz ortamlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir [32].

Katı faz ortamlarda, aktivasyon maddesi olarak silisyum tozu kullanılarak yapılan titan, tantal, krom, molibden ve tungsten silisyumlama işlemlerinin gerçekleştirildiği bir araştırmada; yukarıda belirtilen metallerin tümünde elde edilen difüzyon katmanları büyük çoğunlukla disilisitlerden oluşmaktadır. Aynı araştırmada, hesaplanmış olan silisyumun yukarıda belirtilen metallere difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi değerlerinin, bor ve karbon için gerekli aktivasyon enerjisi ile karşılaştırıldığında, daha düşük oldukları saptanmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi, bu sonuçlar, farklı difüzyon proseslerinde meydana gelen reaksiyona ait aktivasyon enerjisinin, yarıçapa değil difüze eden metaloidin iyonizasyon potansiyeline bağlı olduğu varsayımı ile açıklanabilirler. Si, B ve C'nin iyonizasyon potansiyelleri sırasıyla 8,28; 8,4 ve 11,24 eV seviyesindedir [32].

Titan, tantal, krom, molibden ve demirin silisyumlanması için, %3'lük amonyum klorür ilavesi ile birlikte katı faz silisyum tozu yatağı kullanılmıştır. Amonyum klorür yatağa, Si ile NH_4Cl arasında meydana gelen reaksiyon sonucunda belirli bir miktarda SiCl_4 elde etmek amacıyla dahil edilmiştir, bu SiCl_4 açığa çıkan aktif silisyumun yardımıyla metalin yüzeyinden ayrılarak silisyumun metallere olan difüzyonunu hızlandırmakta, diğer yandan aynı zamanda meydana gelen hidroklorik asit gazı metalin yüzeyini yakarak difüzyona yardımcı olmaktadır.

Titan katmanı TiSi ve TiSi₂ silisitlerinden oluşmaktadır, tantalda yüksek düzeyde silisit TaSi₂, molibdende daha da yüksek silisitler Mo₅Si₃ ve MoSi₂ 900°C ve daha yüksek sıcaklıklarda FeSi silisiti ancak daha düşük sıcaklıklarda demirde katı çözeltiler olarak görülmemektedir [32].

3.3.4.2. Silisitler

Silisitler, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve oksidasyon direnci gösterdikleri için yaklaşık 40 yıl önce bu amaçlar için kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemelerle ilgili yapılan araştırma ve incelemeler daha çok fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi yönündedir. Silisitlerin 3'lü faz diyagramları çizilmeye çalışılmakta ve kristal yapıları ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır [1]. Metal ve silisyumun oluşturduğu fazlar; M₃Si, M₂Si, M₅Si₃, MSi ve MSi₂ şeklinde sınıflandırılabilir.

M₃Si Fazları: Bu fazlara örnek olarak Cr₃Si, V₃Si, Ni₃Si ve Fe₃Si verilebilir. Fe₃Si HMK yapıda olup 800°C ye kadar kararlı yapıda kalır. Bu sıcaklıkta HMK yapının bir türevi olan B2 yapısına dönüşür ve yaklaşık 1000°C'de iyice kararsızlaşarak katı çözeltilere dönüşmektedir. Üçlü Fe₃(Si,Al) fazı ise Fe₃Si gibi yüksek manyetik özelliklerinin yanında yüksek korozyon dayanımı nedeniyle yapısal uygulamalarda da kullanılmaktadır.

M₂Si Fazları: M₂Si fazları koruyucu kaplamalarda kullanılmaktadır. Araba motorlarının pistonlarında düşük ağırlığa sahip Mg₂Si kullanılmaktadır. Metal benzeri M₂Si fazları, diğer geçiş metal silisitleri gibi, elektronik devrelerin ince film kaplaması uygulamalarında kullanılmaktadır. İnce film oluşumu ve büyüme kinetiği kütle difüzyonu ile kontrol edilmekte olup diğer elementlerle alaşımlama ile de özelliklerinin değiştiği bildirilmektedir.

M₅Si₃ Fazları: M₅Si₃ fazları bir takım karmaşık kristal yapıların uyarlanması şeklinde olup ilk olarak tetragonal yapının türevi şeklinde kristalize olmaktadır. Bu fazların tümü de çok kararlı olup 2000°C nin üstünde ergimekte-dirler[33].

MSi fazları: CrSi, MnSi, FeSi ve CoSi geçiş metal silisitleri kübik yapısına sahip iken NiSi ve PtSi gibi soy metal silisitleri ortorombik yapıda olup elektronik devrelerde ince film olarak ayrıca yüksek oksidasyon direncinden dolayı koruyucu kaplama olarak da kullanılmaktadır.

MSi₂ Fazları: MoSi₂ mükemmel oksidasyon dayanımı ile elektriksel özelliklerinde dolayı 1700°C ye kadar yüksek sıcaklık fırınlarında ısıtma elemanı olarak kullanılmaktadır. Yüksek oksidasyon dayanımı (Mo'ce yüksek silisitlerde görülmemekle birlikte) uçucu Mo oksitin kaybolup yerine koruyucu SiO₂ filminin oluşumuyla sağlanmaktadır [34].

3.3.4.3. Çelik üzerinde silisit kaplamalar

Çelik üzerinde önceden tavllanmış termal silika, buharda 20x faktörü oranında daha düşük bir reaksiyon olasılığı göstermektedir (Rigo ve diğerleri 1979). 950-1100C üzerinde sıcaklığa sahip buharda SiO₂ >8000 angstrom nominal sıfır oksidasyon bariyeri olarak belirlenmiştir. Stabilize yemden üretim endeksine göre, kalınlık okside olmamış SiO_xN_y veya Si₃N₄ seramiklerinin ölçüsü olarak alınmıştır (Gaird ve Hearn 1978). Çelik üzerinde, PO çatlakları veya soyulmaları nedeniyle meydana gelen 10 mikrona varan kalınlık artışına bağlı olarak doğrusal olarak artan oksidasyona dayanıklılık süresine sahip olan bir MoSi₂ katmanı bulunmuştur (Motojima ve Fujimoto 1982) [35].

Düşük silisyumlama (CVD) sıcaklıklarında, hacimsel olarak % 10 ve daha fazla SiCl₄ verildiğinde, yüksek düzeyde stabiliteye sahip olan bir MoSi₂ katmanı elde edilmiştir. Hacimsel olarak % 5 ve daha düşük SiCl₄ konsantrasyonlarında, oksidasyon dayanıklılığının azalması muhtemelen Mo₃Si oluşumundan kaynaklanmaktadır (Motojima ve diğerleri 1982). Benzer şekilde kalınlığa bağlı oksidasyon dayanıklılığı, 5975 saati aşan bir süre boyunca 825 °C sıcaklıkta CO₂'ye maruz bırakılan, 20/25/Nb paslanmaz çelik üzerindeki bir CVD-SiO₂ kaplamada gözlenmiştir. 2 mikrondan(μ) daha kalın olan katmanlar, katyon difüzyonunu ve oksit parçalaması veya saldırısını, % 15-16 oranında krom içeriğinin de bu parçalanmaya karşı yardımı ile birlikte, 5 misli azaltmıştır. Bu, kuvvetle bağlanmış ve

parçalanmayan bir silika tabakasının sağlanması ve noktasal çürüme saldırılarına karşı korunması şartıyla gerçekleşmiştir (Bennett ve diğerleri 1982) [35].

Silika tabakasının demir bazlı alaşımlar üzerinde gösterdiği yararlılık, demirin (Fe^{+3}) difüzyonunun Fe_3O_4 içerdiği şekilsiz (amorf) silikaya göre 10^5 misli daha yavaş olmasının saptadığı bariyer etkisine bağlanmıştır. Ayrıca, silikanın difüzyon katsayısı da Cr_2O_3 içerdiği Cr' ye göre ve aynı şekilde $1100^\circ C$ sıcaklıkta Fe_3O_4 'ün içerdiği Fe'ye göre daha düşüktür ve ayrıca SiO_2 filmleri yüksek Cr çeliklerinde seskioksit (1 1/2 oksit) oluşumunu yavaşlatmaktadır (Atkinson ve Gardner 1981). Bu olgu, SiO_2 kaplı yapı çeliklerinin nükleer enerji sektöründe kullanımında fazlasıyla kendini kanıtlamıştır. Yüzeye buhar aracılığıyla yerleştirilmiş silika kaplamalar, hem oksidasyona hem de karbon türevi birikimlere karşı koruyarak 20/25/Nb paslanmaz çeliklerin ömrünü uzatmaktadır (Bkz. Şekil 8.49 ve 8.50) (Bennett ve diğerleri 1984). Plazma püskürtme WSi_2 kaplamalar mekanik testlerde tatmin edici sonuçlar vermişler, ancak korozyon ve tortu testlerinde gözenekli olmaları nedeniyle aynı başarıyı gösterememişlerdir (Konotek ve diğerleri 1987) [35].

3.3.4.4. Refrakter metaller üzerine silisit kaplamalar

Mo-Si, W-Si ve Ta-Si sistemlerinde reaksiyon difüzyonu ile ilgili de bir araştırma yapılmıştır. Örnekler, silisyum tozu içinde 10^{-5} mm cıva basıncı değerinde vakumda farklı zaman aralıklarında $1150-1350^\circ C$ sıcaklıklara ısıtılmışlardır. X-ışını difraksiyon analizi her üç metalde de düşük silisitlerin prosesin ilk aşamalarında meydana geldiğini göstermektedir [32].

5 saat boyunca $1150^\circ C$ sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra molibden ve tungsten üzerindeki iç katmanların sırasıyla Mo_3Si , W_5Si_3 ve W_3Si 'den meydana geldikleri ve yüksek düzeyde silisitlerin yüzeye daha yakın oldukları görülmüştür. $1240^\circ C$ sıcaklıkta tungsten üzerinde yarım saat süre sonunda, 1 saat sonra tantal üzerinde ve 3 saat sonra molibden üzerinde disilisitler bulunmuştur. Disilisitlerin yüzeyde görülmesine dayanarak, katmanın daha sonraki büyümenin bu faz lehine olduğu ve ancak belirli bir kalınlığa ulaştıktan sonra disilisit katmanının büyümesinin yavaşladığı ve daha

altta yer alan silisit katmanlarının önemli ölçüde büyümeye başladığı belirtilmiştir. Araştırmacıların görüşüne göre normalde silisit katmanlarının yüzeyinde görülen çatlaklar termal genleşme katsayıları arasındaki farklılıklardan değil, silisitlerin oluşması sırasında meydana gelen ve katmanın dış çevresinde gerilmeye neden olan hacim artışından (işleme tabii tutulan metalle ilgili olarak) kaynaklanmaktadır. Bu çıkarsama, metallerin ve silisit fazlarının başlangıçtaki kristal-kimyasal karakteristik özelliklerine dayanarak yapılan hesaplamalar ile doğrulanmıştır [32].

Ayrıca, silisit fazının büyümesinin, silisyumun, metalde oluşan fazın kristal kafes yapısı içinden geçerek gerçekleştirdiği difüzyonu tercih etmesinden kaynaklandığı ve en hızlı faz dönüşümü prosesinin (disilisitlerin görülmesi sırasında ve bu başlayana" dek) tungsten üzerinde, en yavaşının ise molibden üzerinde gerçekleştiği bulunmuştur [32].

Bunun sonucunda, zaman ile silisit katmalarının kalınlığı arasında 1200°C ve 1250°C'de görülen doğrusal bağıntının, silisyumun gaz fazından oluşan bileşimin kristal kafes yapısına difüzyonu ile karşılaştırıldığında, düşük besleme hızından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Araştırmacıların belirli koşullar altında yaptıkları varsayımlara göre, vakum silisyumlama prosesindeki kısıtlayıcı bağ silisit katmanı içinden gerçekleşen difüzyon değil, silisyum buharının doyurulan yüzey tarafından kimyasal emilimidir [32].

Aslında, silisyum buharının 1200-1250°C sıcaklıkta kimyasal emilimin yanı sıra, aksi yöndeki proses, yani disilisitlerin ayrışması ve silisyumun dışarı salımı da oldukça yoğun bir şekilde gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda, yeni bir elementer disilisit fazının oluşumu için yeterli sayıda silisyum atomunun birikmesi için gerekli olan süre, aynı atomların katman içinden geçerek reaksiyon çevresine difüzyonunun süresi ile karşılaştırıldığında oldukça daha uzundur. Aynı zamanda, deneysel verilere dayanarak toz partikülleri incelidikçe silisyumlama hızının arttığı ve zaman fonksiyonunun doğrusal olarak seyrettiği değer aralığının daraldığı gösterilmiştir[32].

Tablo 3.8. Silisit tabakası üzerine titanyum tantalyum molibden ve demirin silisyumlama şartlarına etkisi [32]

Metal	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Katman kalınlığı (μ)	Faz bileşimi	Numune yüzeyinden 20 μ aşağıdaki mikrosertlikler (kg/mm ²)
Molibden	800	4	40	Mo ₅ Si ₃	1520
	900	4	50	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂	1520
	1000	1	50	Mo ₅ Si ₃	800
	1000	2	75	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂	1310
	1000	4	110	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂	1950
	1000	8	174	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂	1950
	1100	4	127	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂	1150
	1200	4	165	Mo ₅ Si ₃ , MoSi ₂	1070
Tantalyum	1000	4	120	TaSi ₂	1220
	1100	4	180	TaSi ₂	1220
	1200	2	230	TaSi ₂	1220
	1200	6	430	TaSi ₂	1260
Titanyum	800	4	Tek tane	TiSi	1000
	900	4	46	TiSi, TiSi ₂	1000
	900	8	50	TiSi, TiSi ₂	1000
	1000	4	56	TiSi, TiSi ₂	1000
	1100	4	70	TiSi, TiSi ₂	1000
	900	4	1	TiSi, TiSi ₂	1000
Demir	800	4	10	Katı eriyik	-
	900	1	60	-	950
	900	2	165	-	610
	900	4	230	FeSi	-
	900	8	680	FeSi	650
	1000	4	180	FeSi	640
	1100	4	220	FeSi	900-1200

Titan alt katmanları üzerinde depolanan Si, silan (SiH_4) aracılığıyla, $700\text{-}1020^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında O_2 altında oksidasyon hızını yavaşlattığı bulunan Ti_5Si_3 oluşmasını sağlamaktadır. Tortu oluşumunun, 875°C altında sıcaklıklarda meydana gelen bir oksit karışımından ($\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$) ibaret bir katmandan kaynaklandığı bulunmuştur, buna karşın 900°C üzerindeki sıcaklıklarda ise bir dış TiO_2 katmanı ile içeri doğru büyüyen bir iç TiO_2SiO_2 katmanı oluşmaktadır (Abba ve diğerleri 1982). Benzer şekilde, silisitlenmiş Ni üzerinde $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda $\text{NiO} + \text{SiO}_2$ den ibaret bir oksit karışımı olduğu bildirilmiştir (Subrahmanyam 1982). Silisitlerin 600 saat boyunca 870°C sıcaklıkta ve 1315°C sıcaklıkta Ta-9,6W-2,4Hf-0,01C alaşımı üzerinde ve 1064 saat boyunca 1315°C sıcaklıkta 35Mo~35W-15Ti-15V alaşımı üzerinde koruma sağlamışlardır (Wimber ve Stetson 1968). Kompleks silisitlerin kaplama ömürlerinin, yüksek basınç (50 torr) ve normal basınç koşulları ile karşılaştırıldığında, düşük basınç altında (0,01-0,1 torr) daha düşük olduğu bulunmuştur. 0,003 kalınlığında kaplamalar bulamaç tekniği ile uygulanmış: Ta üzerinde $\text{Si}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Mo}$ alaşımları, Mo üzerinde $\text{Si}_{20}\text{Cr}_{0,5}\text{B}_4$ alaşımları ve Nb üzerinde $\text{Si}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}$ alaşımları. Kaplamalar yaklaşık 290°C sıcaklıkta 553 basınç devri boyunca dayanmış ve şekil verilebilir halde olmuşlar ve 1425°C sıcaklıkta 100 saat üzerindeki devirlere dayanmışlardır [35].

3.3.5. TRD yönteminin üstünlükleri

TRD yönteminin üstünlükleri şöyle sıralanabilir

- Basit donanım
- Kolay operasyon
- Seçici karbür kaplama
- Düşük maliyet
- Girintili çıkıntılı bölgelerde üniform kaplama
- Uzun banyo ömrü
- Malzemeye yapışan tozun kolay temizlenmesi
- Koruyucu atmosfer gerektirmemesi
- Kolay su verebilme (göbek sertliği)
- Atık ve zehirli gaz olmaması, çevreye zarar vermemesi

- Kalıp ömrünün artması
- Kalıp parlatılmasında kullanılan işçilikten tasarruf
- Yağlayıcıdan tasarruf (veya hiç yağlayıcı kullanılmadan)
- Yüzey işlemlerindeki ve boyutsal hassasiyetteki artıştan ötürü, ürün kalitesinin artması
- Daha az kalıp malzemesi kullanılarak, kalıp malzemesi ve üretim maliyetlerinde azalma [36,37].

3.3.6. TRD yönteminin kullanım alanları

TRD için en iyi uygulamalar yüksek aşınma ve kazıma problemlerine sahip takımlardır. Bu durumda olan takımlara örnekler Tablo 3.2’de görüldüğü gibi çoğu şekillendirme ve kesme takımları, kalıp bileşenleridir. Yumuşak çelik, HSS, kaplanmış çelikler, paslanmaz çelik, demir dışı metaller, şekillendirme kalıplarında kullanılabilir.

Altlık malzemenin sertliği bazı uygulamalar için normal değerlere yakın veya daha düşük olabilmektedir. Takımların öğünmesi veya kırılma problemlerinin olması durumunda düşük altlık malzeme sertliği, tokluğu artırıcı etkisi sebebi ile kullanılmaktadır. Sert karbür kaplamalar, yüzeysel aşınma direnci sağlamaktadır. Sertleştirme işlemine uğratılmadan yüksek hız takım çelikleri altlık malzeme tokluğuna ihtiyaç duyulması durumunda kullanılabilir.

Ekstrüzyon kalıpları ve soğuk dövme kalıpları gibi yüksek seviyelerde yüzey basınçlarının olduğu uygulamalarda karbür tabakaları sert altlık malzemelerle desteklenmektedir. Yüksek hız takım çelikleri öncelikle TRD ile sertleştirilmelidir.

Bazı tozlaştırılmış kobalt içeren yüksek hız takım çelikleri maksimum TRD proses sıcaklıklarında (1050°C) 60-65 HRC sertliği elde etmek amacıyla işleme tabi tutulabilmektedir.

Bir uç çok keskin olursa veya pürüzlü yüzey içerirse kırılacaktır. Kesici uçlar 0.05’den 0.25 mm’ye kadar taş veya zımpara ile radius verilerek yuvarlatılmaktadır. Aşınan en sert altlık malzemenin elde edilebilmesi için TRD işleminin çok dikkatli

bir şekilde yapılmasıyla sementit karbürlerle başarıyla sağlanmaktadır. Kesici ve delici takımların uç hazırlaması takımlar için son derece önemlidir. Kesici uçlar tekrar keskin hale getirilmelidir. Bu mümkün değildir, çünkü kesici takımın yüzey kısmında oluşturulan karbür kaplama sayesinde performans elde edilebilmiştir.

TRD prosesi öncesinde öncelikle üretilen kalıbın yüzey bitirme işlemi ve parlatma yönü çok önemlidir. Karbür tabakasının çok sert olması sebebiyle TRD işlemine tabi tutulan takımlar kaba bitirme yüzeylerine sahip olurlarsa kaplanmamış, sıradan kalıplardan daha kötü bir performans sergilerler [36,38].

Tablo 3.9 TRD prosesine tabi tutulan takımların uygulamaları

Uygulama	Takım
Sac metal şekillendirme	Derin çekme kalıpları, bükme kalıpları, sürücüler, iticiler, şekillendirme merdaneleri, iz çekiçleri, düzeltme çekiçleri, folyo merdaneleri, kesme bıçakları, sıyırıcı yardımcı pimler ve buşingleri, pilot pimler ve diğerleri.
Boru ve Tüp ürünleri	Çekme kalıpları, sıkıştırma haddeleri, frenleyici merdaneler, boş merdaneler ve yardımcı merdaneler vs.
Boru ve tüp işleri	Bükme kalıpları, basma kalıpları, mandal genişletme çekiçleri, sıvama ve yayma kalıpları vs.
Tel üretimi	Çekme kalıpları, doğrultma merdanesi, oksit kaldırıcı, merdane, besleme merdaneleri, yardımcı merdaneler ve kesme takımları
Tel çekme işleri	Bükme kalıbı, yardımcı plaka, yardımcı merdane, besleme merdanesi, sıyırma bıçağı.
Soğuk ve ılık dövme	Ekstrüzyon koçları ve kalıpları, derin çekme kalıpları, yığma çekiçleri ve kalıpları, markalama çekiç ve kalıpları, hadde kalıpları, merdane kesiciler vs.
Sıcak dövme	Preste dövme kalıpları, hadde kalıpları, yığma kalıpları, döner sıvama kalıpları, kapalı dövme kalıbı vs.
Döküm (Alüminyum, çinko)	Gravite döküm maça pimi, basınçlı döküm maça pimi, maça besleyiciler vs.
Kauçuk Şekillendirme	Şekillendirme kalıbı, ekstrüzyon kalıbı, ekstrüzyon itici sonsuz vidası, torpido, silindir kolları, nozullar, giriş vs.
Plastik Şekillendirme	Şekillendirme kalıpları, enjeksiyon vidası, kollar, silindirler, sevk ediciler, nozullar, giriş, vs.
Cam Şekillendirme	Şekillendirme kalıbı, pompalar, yanma nozulları, makine parçaları vs.
Toz kompaktlama	Şekillendirme kalıpları, maça çubukları, ekstrüzyon kalıpları, vida, vs.
Kesme ve işleme	Kesme takımları, kesme bıçakları, matkap, tapa, germe pimi, takım tutucular, yardımcı plakalar vs.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmanın amacı, termoreaktif difüzyon yöntemiyle düşük ve yüksek oranda karbon içeren çeliklerin; mikroyapı ve kimyasal bileşim, oluşan Cr-Al-N tabakasının morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla kullanılacak malzemeler, AISI 1010 (düşük karbonlu), AISI D2 olacak şekilde seçilmiş ve benzer şartlarda Cr-Al-N kaplanarak çelikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmada AISI 1010 ve AISI D2 türü düşük karbonlu ve yüksek alaşımlı çeliklerin Cr-Al-N kaplanması ve kaplama sonucu oluşan tabaka kalınlıkları, morfolojileri, sertlikleri, aşınma özellikleri, korozyon dirençleri; optik mikroskop, mikro sertlik cihazı, x-ışınları difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ball-on-disk aşınma cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmada öncelikle bahsi geçen çeliklerden 20 mm çapında ve 5 mm kalınlığında numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra bu numunelerin yüzeyleri metalografik olarak parlatılmıştır. Cr-Al-N kaplama banyosu için ferro krom, alüminyum, alümina, nişadır ve naftalinden oluşan bileşim kullanılmıştır. Kaplama işlemleri, farklı Al bileşimlerinde yapılan işlemler sonucunda mikroyapı ve sertlik sonuçları göz önünde bulundurularak 1000 °C sıcaklığında, 2 saat sürelerde %5 Al karışım oranında gerçekleştirilmiştir. Cr-Al-N kaplanan numuneler metalografik olarak hazırlanarak mikroyapı, mikrosertlik ve tabaka kalınlıkları ölçümleri yapılmıştır. Aynı şekilde, hazırlanan malzemelerden taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı çekimleri ve çizgisel ve elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Cr-Al-N tabakasının içermiş olduğu fazları belirlemek üzere numunelerin kaplanmış olan yüzeylerinden x-ışınları difraksiyonları alınarak faz analizleri yapılmıştır. Daha sonra kaplanmamış, yalnızca nitrür kaplanmış ve Cr-Al-N kaplanmış numuneler oda sıcaklığında

gerçekleştirilen korozyon deneylerine tabi tutulmuştur. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0.5M NaCl, H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve polarizasyon direnç eğrilerinden yararlanılarak E_{kor}, I_{kor} ve korozyon hızı hesaplanmıştır. Korozyona uğrayan yüzeylerin Optik ve SEM mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca kaplanmamış, yalnızca nitrür kaplanmış ve Cr-Al-N kaplanmış numuneler üzerinde 2, 5N, 5N ve 10 N yükler altında 320 metre mesafede ve 0,1m/s, 0,3m/s ve 0,5 m/s hızlarda aşınma deneyleri gerçekleştirilmiş ve hacimsel olarak aşınma değerleri ile sürtünme katsayıları belirlenmiştir.

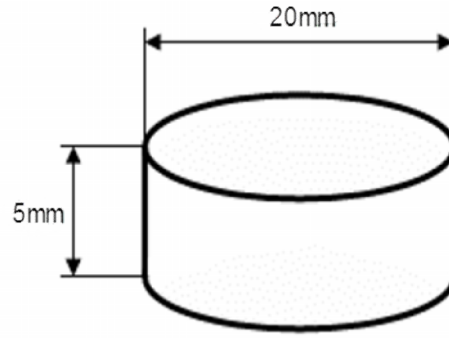
4.2. Deneylerde Kullanılan Numuneler

Deneylerde; Cr-Al-N kaplamanın malzeme içindeki karbon miktarına bağlı olarak kaplama tabakasında değişimin olup olmadığını göstermek için biri düşük diğeri yüksek karbon içeren iki farklı yapıdaki çelik türü kullanılmıştır. Bu seçimi yaparken, Cr-Al-N kaplamaların sanayide en çok kesici ve aşındırıcı takımlarda kullanıldığı göz önünde bulundurularak yüksek karbonlu yüksek alaşımlı çelik seçiminde bu kategoriden olan AISI D2 çeliği seçilmiştir. Tablo 4.1’ de deneylerde kullanılan çelik türlerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan çelik türlerinin kimyasal bileşimleri

Standart No	Kimyasal Bileşim(% Ağırlıkça)									
	C	Si	P	S	Cr	Mo	Cu	V	Mn	Fe
AISI 1010	0.13	0.18	0.013	0.032	-	-	0,046	-	0,63	Kalan
AISI D2	1.56	0.27	0.020	0.001	11.2	0.75	-	0.93	0.30	Kalan

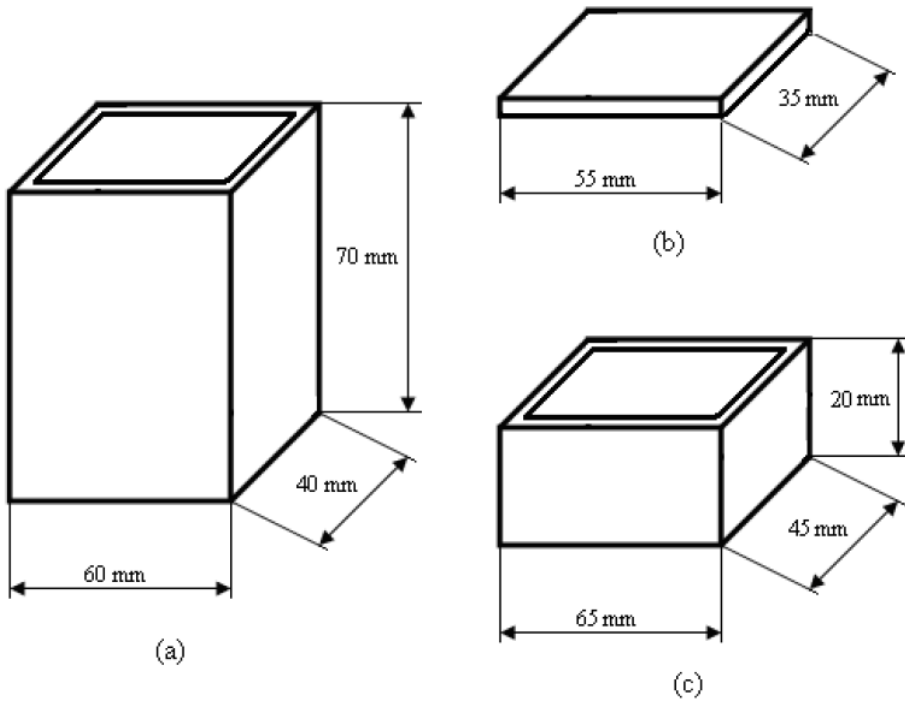
Metalografik inceleme, aşınma ve sertlik deneyleri için çapı 20 mm ve kalınlığı 5 mm olan numuneler otomatik şerit testere ile kesilerek hazırlanmıştır (Şekil 4.1.). Yüzeyleri metalografik numune hazırlama teknikleriyle 100, 220, 400, 800, 1000 ve 1200 zımpara kademeleri ile sırayla zımparalanmıştır.



Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin şekil ve boyutları

4.3. Deneyslerde Kullanılan Cihazlar

Cr-Al-N kaplama işleminde PROTHERM FURNACES marka açık atmosferli elektrik direnç fırını kullanılmıştır. Fırın atmosferik şartlara açık olup, fırının sıcaklık hassasiyeti ± 1 °C' dir. Cr-Al-N kaplama işleminde 40x60x70 mm boyutlarında hazırlanmış çelik potalar kullanılmıştır. Potanın boyutları Şekil 4.2' de verilmektedir.

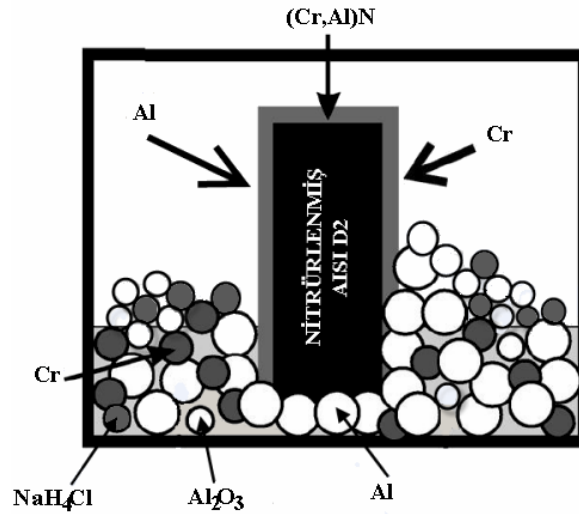


Şekil 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan potanın geometrik şekli ve boyutları (a) pota, (b) potanın iç kapağı, (c) potanın dış kapağı

4.4. Kaplama İşlemleri

Şekil 4.1’ de gösterilen boyutlarda hazırlanan çelik numunelerin yüzeyleri, metalografik numune hazırlama teknikleriyle, sırasıyla; 100, 220, 400, 800, 1000 ve 1200 gridlik zımpara ile parlatılarak Cr-Al-N kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Çalışmaların ilk aşamasında numuneler Cr-Al-N tabakasındaki nitrürün oluşturulması için 560 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile gaz nitrüleme işlemine tabi tutulmuştur.

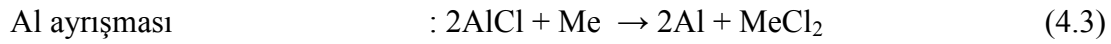
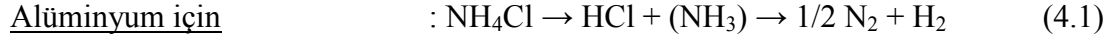
Kullanılan Cr-Al-N kaplama banyosu içerik olarak; ferro krom tozu, saf alüminyum tozu, alümina (inert dolgu malzemesi), amonyum klorür (aktivatör) ve naftalin (karbon verici bileşik) ihtiva etmektedir. Ferro krom öğütülerek 100 mesh elek altı tane boyutuna getirilmiştir. Kullanılan alüminyum tozu ise 45 mesh elek altı boyutundadır. Ferro krom, alümina (Al_2O_3), nişadır, naftalin ve farklı oranlarda alüminyum olacak şekilde karıştırılmış ve toz karışımı homojen hale gelinceye kadar harmanlanmıştır. Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler, şematik olarak şekil 4.3’ de görülmektedir.



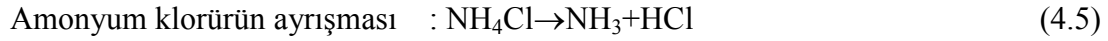
Şekil 4.3. Kullanılan kaplama bileşenleri ve malzemeler

İkinci aşamada, nitrürlenmiş numuneler yukarıda belirtilen kaplama banyosuna ilaveten alüminyum oranları ağırlıkça %1, 2, 3, 4, 5, 7 ve 10 olacak şekilde ayarlanarak 1000 °C ve 2 saat süre ile üretilmiştir. Her deney için yeni bir banyo

hazırlanarak kaplama işlemi sonrası potalar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Karakterizasyon çalışmaları için üretilecek kaplamalarda Al bileşim oranına mikroyapı ve sertlik ölçümleri sonrası karar verilmiştir. Kaplama işlemi sırasında oluşan reaksiyonlar Al ve Cr elementleri için aşağıda verilmiştir.



Krom için:



Yer değiştirme reaksiyonu ve krom birikmesi :



4.5. Mikroyapı İncelemeleri

Kaplanan numuneler, metalografik inceleme için kaplanmış yüzeyler görünecek şekilde bakalite alınmışlardır. Bu numuneler 100, 220, 400, 800, 1000 ve 1200 grid' lik zımparalama işlemlerinden sonra $1\mu'$ luk alümina pasta kullanılarak parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Metalografik olarak parlatılmış olan yüzeyler %2' lik nitalle dağlanarak mikroyapılar ortaya çıkarılmıştır.

Hazırlanan numuneler NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop ile incelenmiştir. Yüzeye yakın olan Cr-Al-N fazı dağlama ile elde edilen renk farkından dolayı ayırt edilmiştir. Ayrıca tabaka kalınlıkları NIKON ECLIPSE L150 marka

optik mikroskop cihazının bünyesinde bulunan mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Tabaka kalınlığı, numunelerin iki kenarında en az beş ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Mikroyapı incelemeleri sonucunda optimum kaplama şartı olarak belirlenen 1000°C 'de 2 saat süreyle farklı alüminyum oranlarında kaplama işlemine tabi tutulan AISI D2 altlık malzeme üzerinde oluşan kaplama tabakasının faz analizi RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında $CuK\alpha$ ($\lambda= 1,5408 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak elde edilen X ışınları difraksiyon paterni üzerinde yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenen düzlemler arası mesafe değerleri (d) ASTM kartlarıyla karşılaştırılarak fazlar tespit edilmiştir

4.7. SEM ve Elementer Analiz İncelemesi

Kaplama tabakalarının mikroyapı görüntülerinin çıkartılmasında, JEOL JSM – 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca kaplama tabakasının belirli bölgelerinden elementer analiz değerlerinin belirlenmesi, taramalı elektron mikroskobuna (SEM) kombine edilmiş EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

4.8. Sertlik Deneylemleri

Kaplama tabakalarının ve matrisin sertlik dağılımları FUTURE TECH FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 10gr. Yük altında gerçekleştirilmiştir. Ölçme işlemi tabaka kalınlıkları ince olduğundan sadece yüzeyden ve her bir numuneden en az üç değişik noktadan alınarak yapılmıştır. Sertlik ölçümleri, %Al oranlarına bağlı olarak gerçekleştirilmiştir.

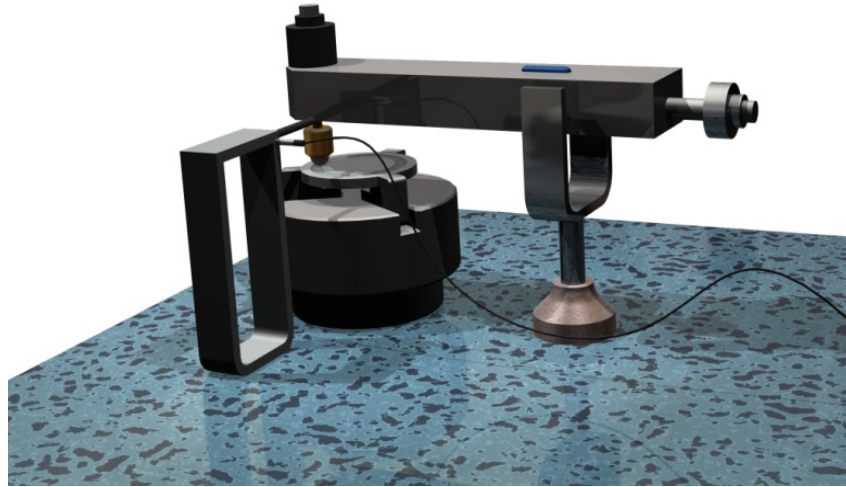
4.9. Aşınma Deneyleri

Aşınma deneyleri ASTM G-99 standardına uygun olan tribometre cihazında (Şekil 4.4) gerçekleştirilmiştir. Deneyler Ball-On Disk metoduyla, 9.5 mm çapında silisyum nitrür (Si_3N_4) bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri 2, 5N, 5N ve 10N yükler altında 320 m mesafede, 0.1, 0.3 ve 0.5 m/s hızlarda gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonrasında aşındırıcı bilyede ve kaplanmış çelikte oluşan aşınma izleri optik mikroskop ile incelenmişlerdir. Ağırlıkça %5Al içeren kaplama banyosunda elde edilen tabakanın farklı hız ve yüklerde yapılan deneyler sonucunda sürtünme katsayıları belirlenmiş ve bilyede oluşan iz çaplarından aşınma hızları Tablo 4.2' de verilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Aşınma hızı hesaplamalarında kullanılan değişken ve bağıntılar

Aşınma Değişkeni	Birimi	Tanımı
L	(mm)	Hasar iz kalınlığı
r	(mm)	Aşındırıcı bilye yarıçapı
S	(mm^2)	Hasar alanı
V	(mm^3)	Hasar hacmi
R	(mm)	Aşınma iz yarıçapı
θ	(raydan)	Kesim açısı
W	(mm^3/m)	Aşınma hızı
d	(μm)	Hasar derinliği

$\theta = 2 \arcsin\left(\frac{L}{6}\right),$	$S = \frac{1}{2} r^2 (\theta - \sin \theta),$	$V = 2\pi \left(R + \frac{L}{2}\right) \cdot S,$
$W = \left(\frac{V}{\text{Toplam yol}}\right),$	$d = r - \sqrt{r^2 - \left(\frac{L}{2}\right)^2}$	



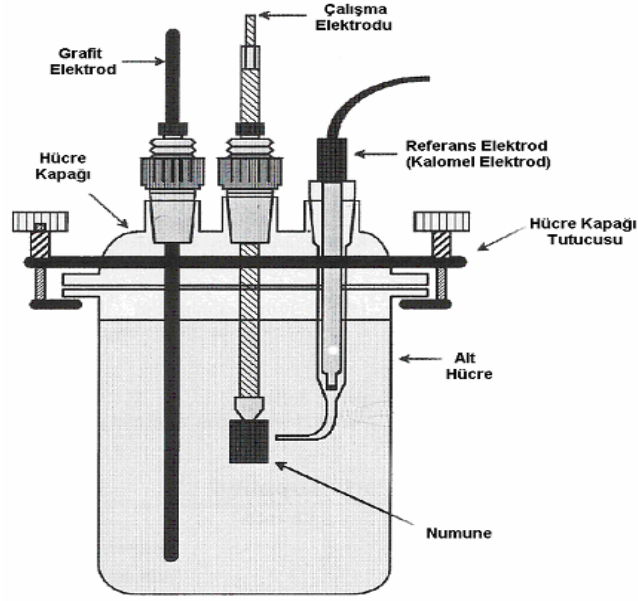
Şekil 4.4. Aşınma cihazının şematik gösterimi

4.10. Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri öncesinde 1000 °C’de 2 saat süreyle %5’lik alüminyum içeren ortamda kaplanan numuneleri temizlemek amacıyla %10’luk H₂SO₄ çözeltisi hazırlanmış ve numuneler bu çözelti içerisinde 10 sn kadar bekletilerek yıkanıp kurutulmuştur. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen korozyon deneyleri Gamry marka potansiyostat-galvanostat cihazı ile yapılmıştır. Cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak ta grafit kullanılmıştır. Numunelerin sadece 2,269 cm² ‘lik alanı korozyona uğratılmış, diğer kısımları izole edilmiştir. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0.5M NaCl, H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 5.96 ve 0,23’ tür. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve korozyon davranışları belirlenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden Nyquist eğrileri çıkarılarak korozyon akımı (I_{kor}), Korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı değerleri belirlenmiştir.

Akım potansiyel eğrilerini elde etmek için -1;+1 V aralığında 5mV/sn tarama hızında çalışılmıştır. Nyquist eğrileri elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde yararlanılarak çizilen Nyquist diyagramı 10⁵-10⁻² frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Korozyona uğrayan yüzeylerin mikroyapıları Optik ve SEM-

EDS incelemeleri ile analiz edilmiştir. Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre ve deney düzeneği Şekil 4.5’ de gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.5.Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre (a) ve deney düzeneği (b)

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1. Giriş

Bu çalışmada, Tablo 4.1' de kimyasal bileşimleri verilen AISI 1010 ve AISI D2 çelikleri, yüzeylerine atmosfer kontrollü gaz nitrasyon fırınlarında 560 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile azot emdirilerek nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ferro-krom, Alüminyum, amonyum klorür (NH_4Cl), alümina (Al_2O_3), ve naftalinden oluşan bir banyoda termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak 1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuştur.

Kaplanan malzemelerin mikroyapıları, klasik metalografi teknikleri ile hazırlanara, optik mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir. Cr-Al-N esaslı tabakaların faz analizleri X-ışınları difraksiyon analizi ile yapılmıştır. Çeliklerin yüzeylerinde oluşan kaplama tabakalarının sertlikleri, Vickers indentasyon tekniği ile 10gr yük altında gerçekleştirilmiş ve sertlik değişimleri belirlenmiştir.

Kaplanmamış, yalnızca nitrür kaplanmış ve Cr-Al-N kaplanmış numuneler oda sıcaklığında gerçekleştirilen korozyon deneylerine tabi tutulmuştur. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0.5M NaCl, H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve korozyon davranışları belirlenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden Nyquist eğrileri çıkarılarak korozyon akımı (I_{kor}), Korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, kaplanmamış, yalnızca nitrür kaplanmış ve Cr-Al-N kaplanmış numuneler üzerinde 2, 5N, 5N ve 10 N yükler altında 320 metre mesafede ve 0,1m/s, 0,3m/s ve 0,5 m/s hızlarda aşınma deneyleri gerçekleştirilmiş ve aşınma hızı değerleri ile sürtünme katsayıları belirlenmiştir. Aşınma yüzeylerin incelemeleri optik mikroskop ile

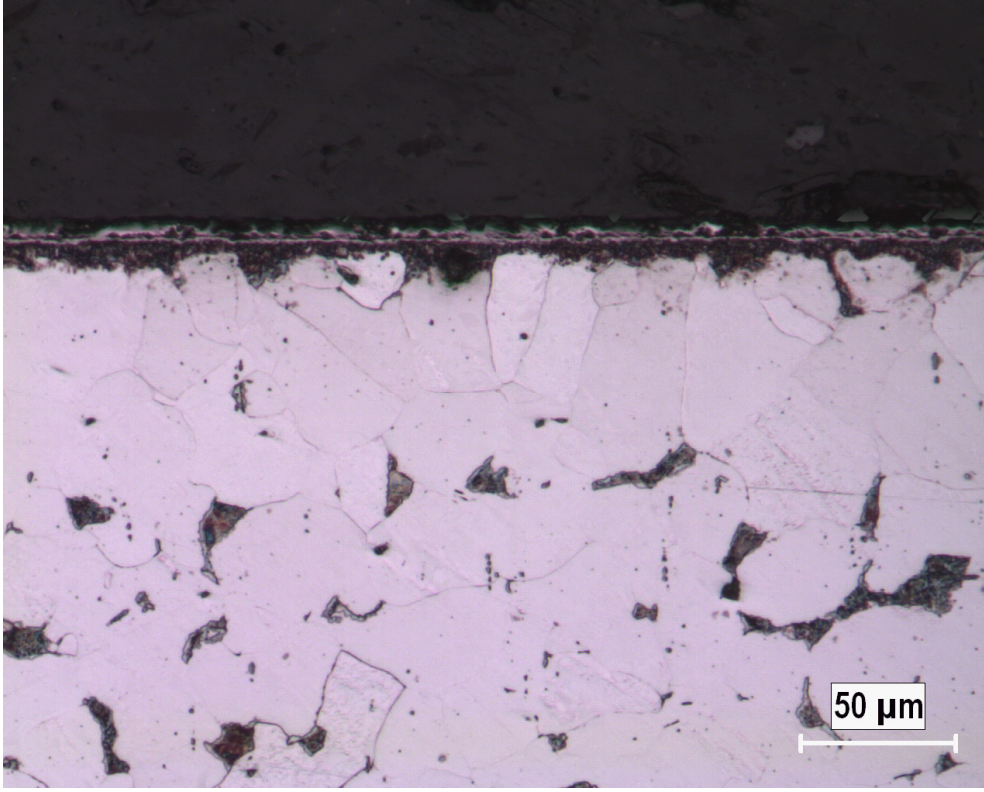
gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler, analizler ve deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

5.2. Mikroyapı İncelemeleri

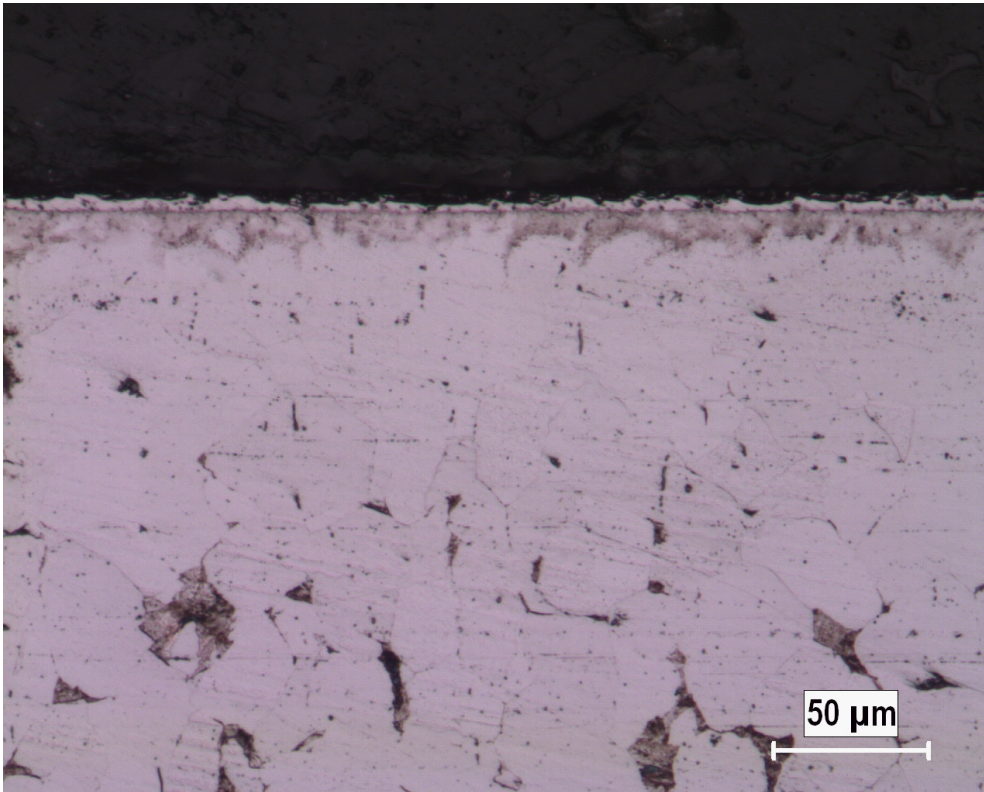
Klasik metalografi teknikleri ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan optik mikroskop incelemeleri neticesinde, Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulan bütün numunelerde Cr-Al-N tabakası, kaplama-matris ara yüzeyi ve matris açık bir şekilde ortaya çıkmıştır. Şekil 5.1-5.8' de 1000 °C sıcaklıkta 2 saat sürede, ağırlıkça %1, 2, 3 ,4 ,5 ,7 ve 10 Al oranlarında Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulmuş olan AISI 1010 ve AISI D2 numunelerin optik mikroyapıları görüntüleri verilmektedir. Mikroyapı incelemeleri sonucunda homojen ve düzgün karakterde kaplama tabakasının AISI D2 çeliği yüzeyinde oluşturulduğu belirlenmiş ve daha sonra yapılacak karakterizasyonlar bu çelik üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Gerçekleştirilen Cr-Al-N kaplama işlemi sonrasında, ağırlıkça %'Al oranına bağlı olarak seramik esaslı bir kaplama tabakası ve matris fazından oluşan iki farklı bölge ortaya çıkmıştır. Kaplama tabakası homojen olarak malzeme yüzeyinde süreklilik arz etmektedir. Ağırlıkça %1, 2, 3, 4, 5, 7 ve 10 Al oranlarında yapılan Cr-Al-N kaplama işlemlerinde Cr-Al-N fazının olduğu şekillerden görülmektedir. Şekil 5.1-5.4 AISI 1010, Şekil 5.5-5.8 ise AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşan Cr-Al-N esaslı kaplamaların mikroyapılarını göstermektedir.

Yapılan incelemelerde %5 ve %7 oranında Al içeren ortamlarda yapılan kaplamalarda en homojen ve ideal kalınlıkta tabakaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.7). Nitekim %10 Al içeren ortamda elde edilen mikroyapıda tabakada bozulmaların olduğu ve kaplama kalınlıklarının düştüğü görülmektedir.

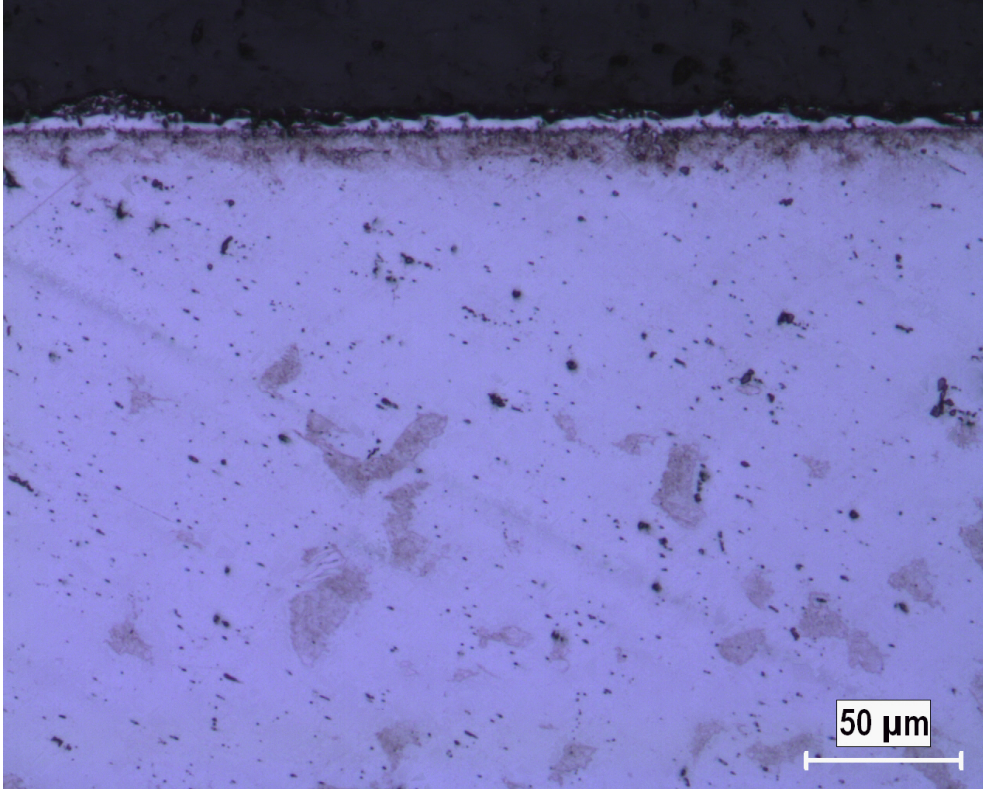


(a)

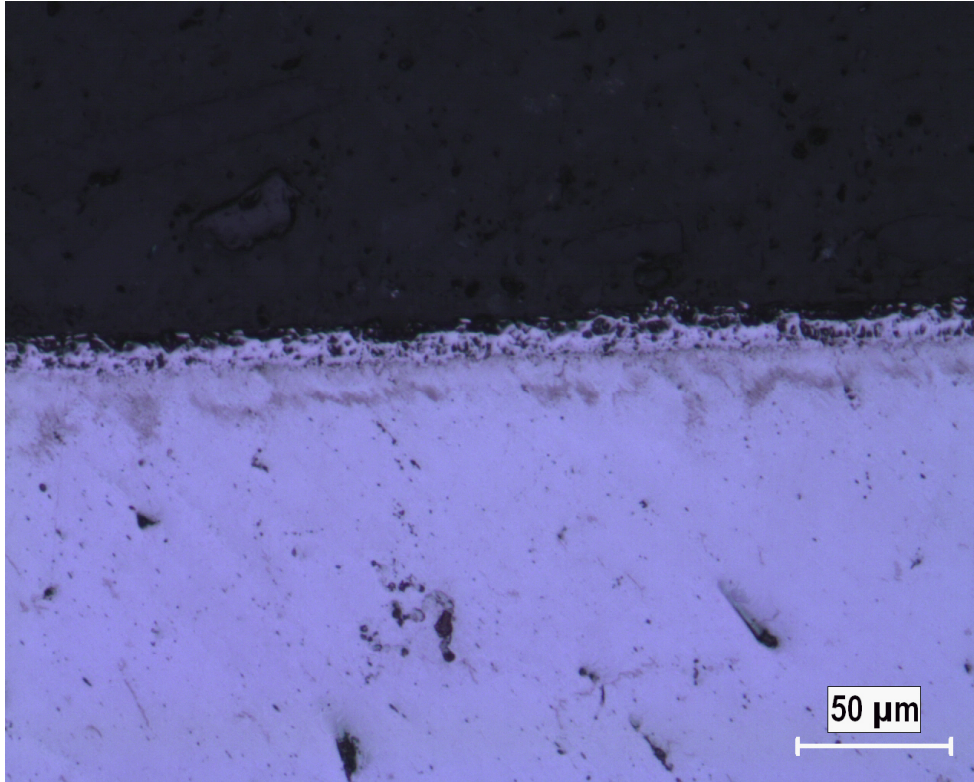


(b)

Şekil 5.1. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 1 Al oranı (b) %2 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı

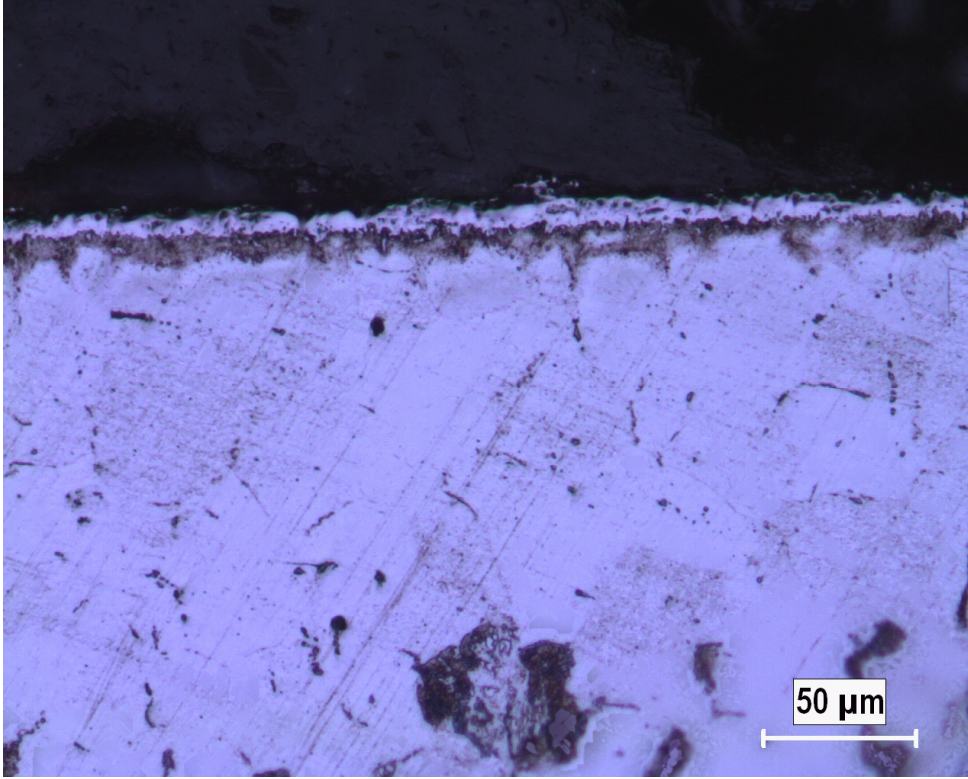


(a)

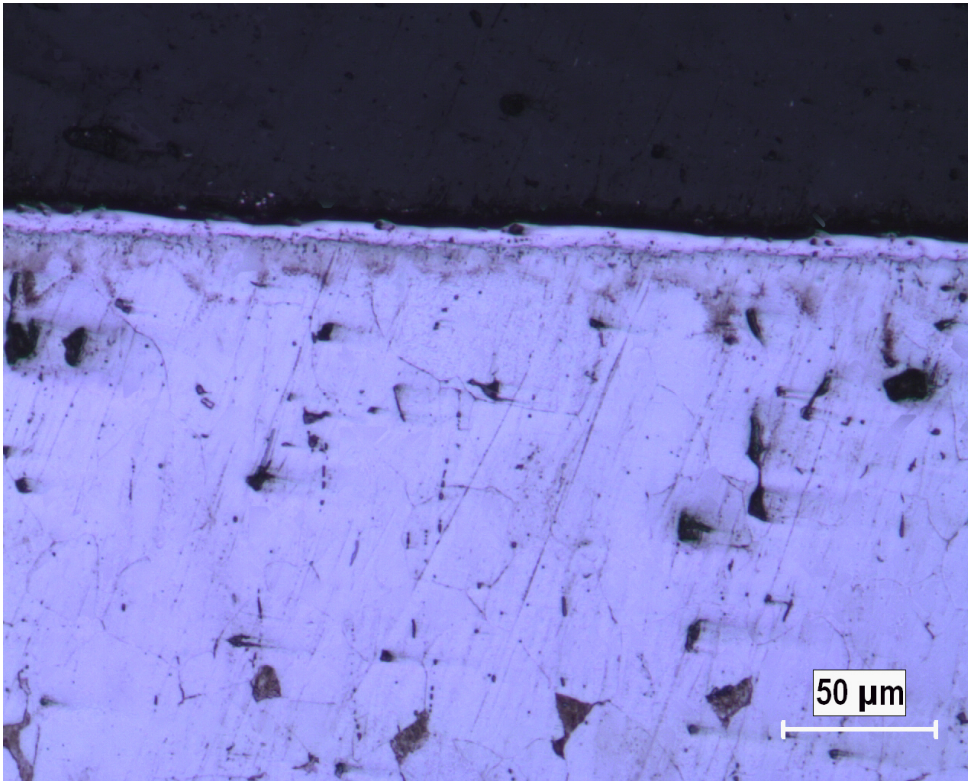


(b)

Şekil 5.2. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 3 Al oranı (b) % 4 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı

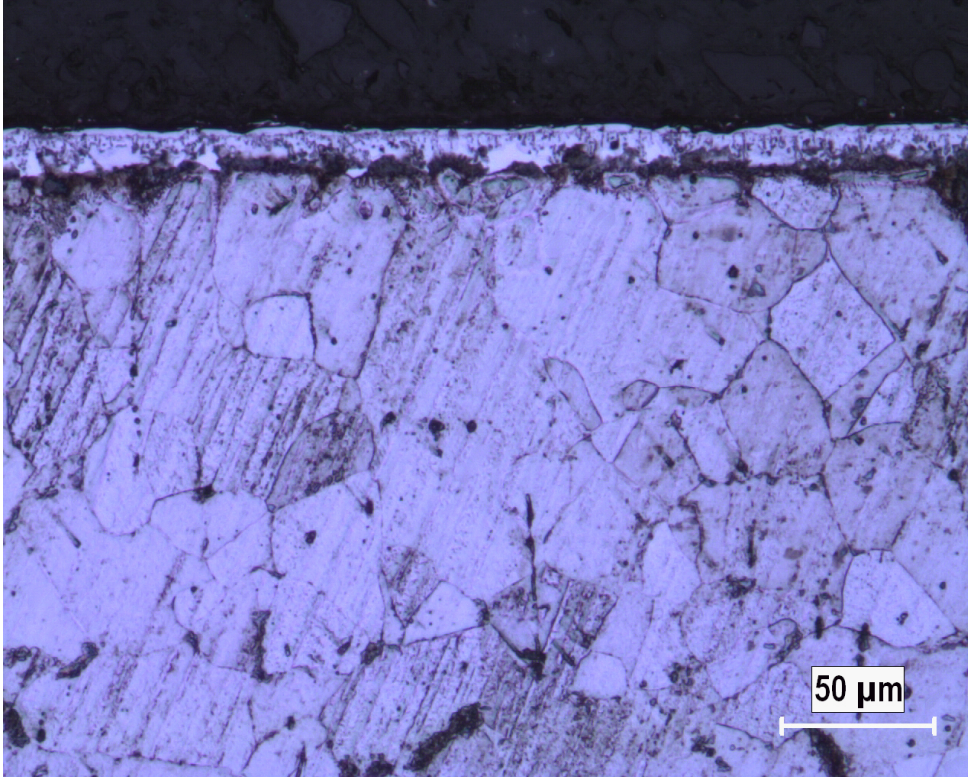


(a)

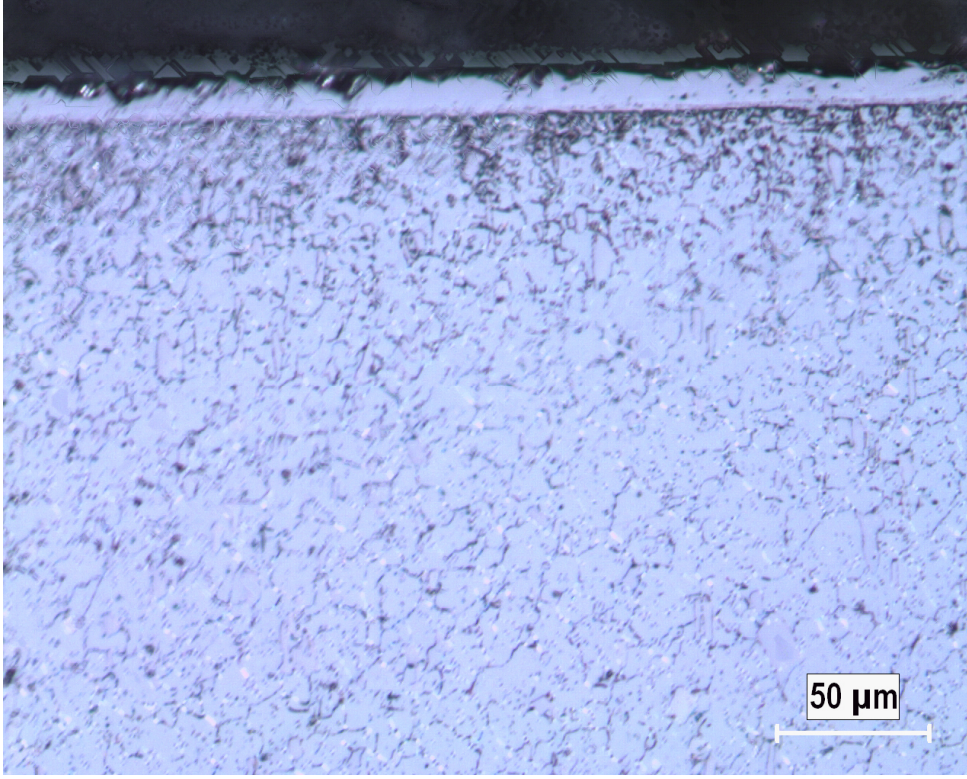


(b)

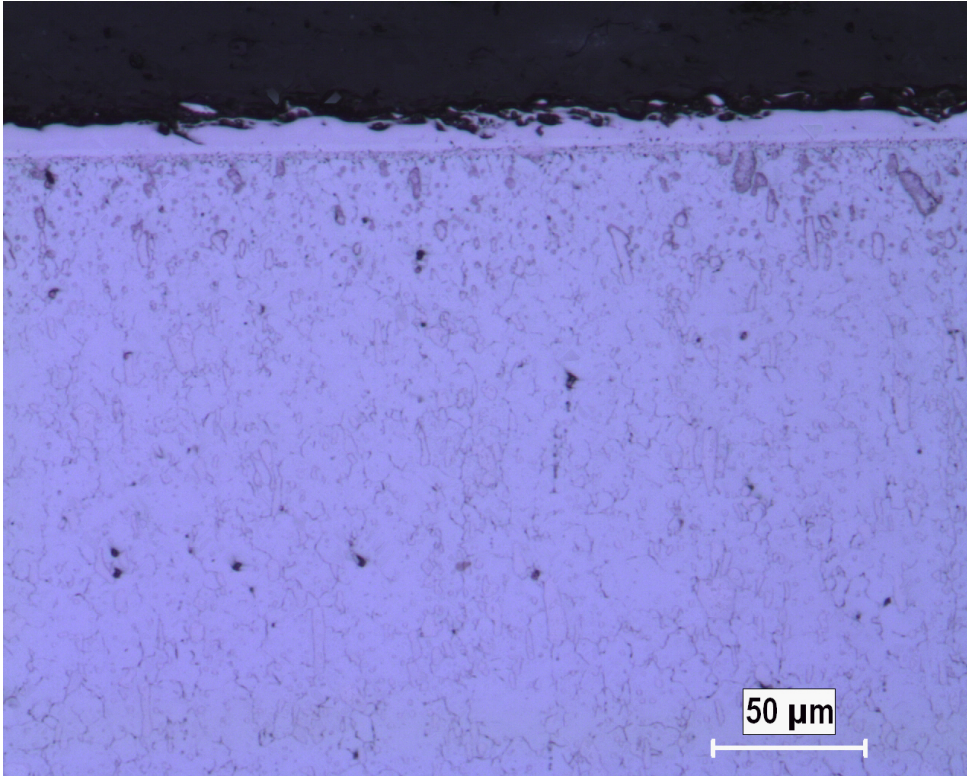
Şekil 5.3. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 5 Al oranı (b) % 7 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı.



Şekil 5.4. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede % 10oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 çeliğinin mikroyapısı.

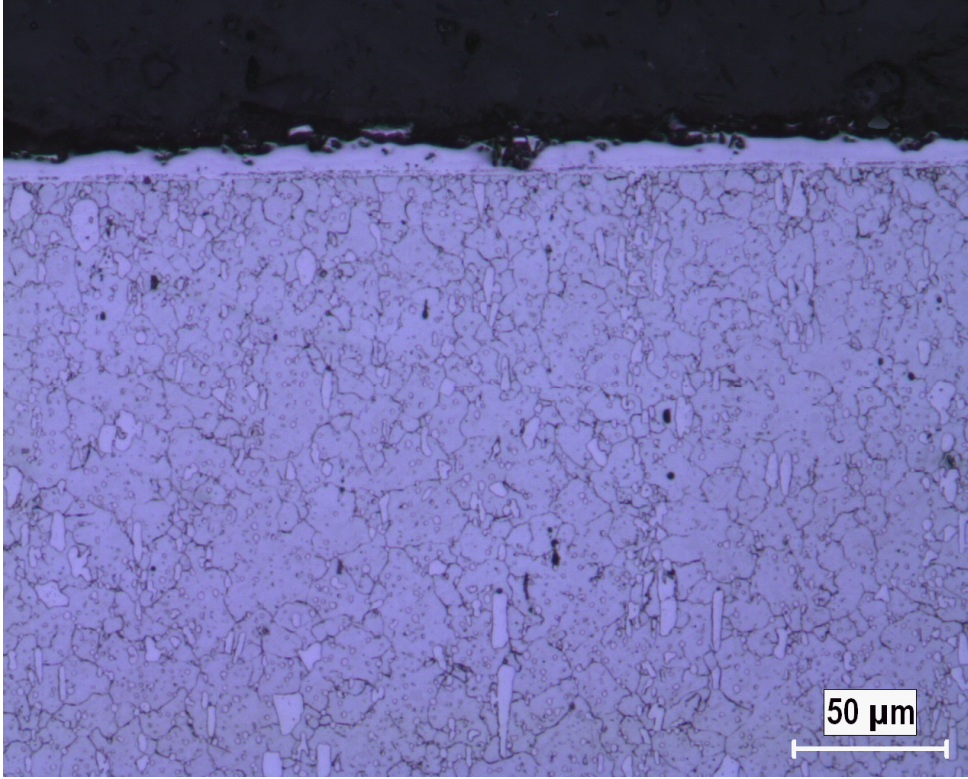


(a)

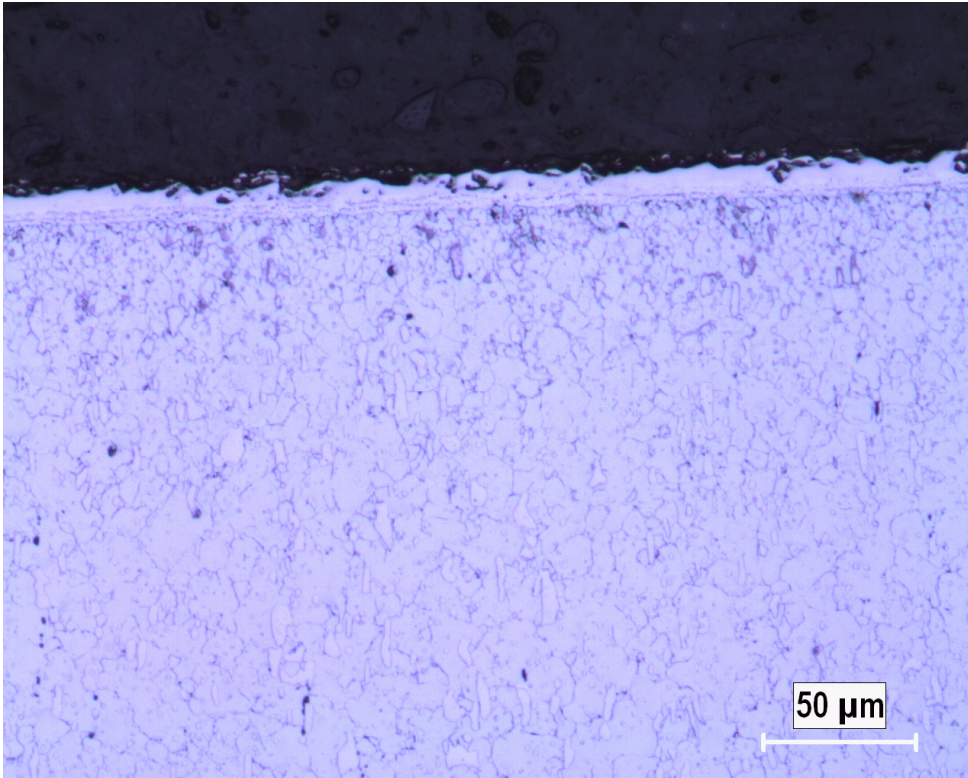


(b)

Şekil 5.5. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 1 Al oranı (b) %2 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.

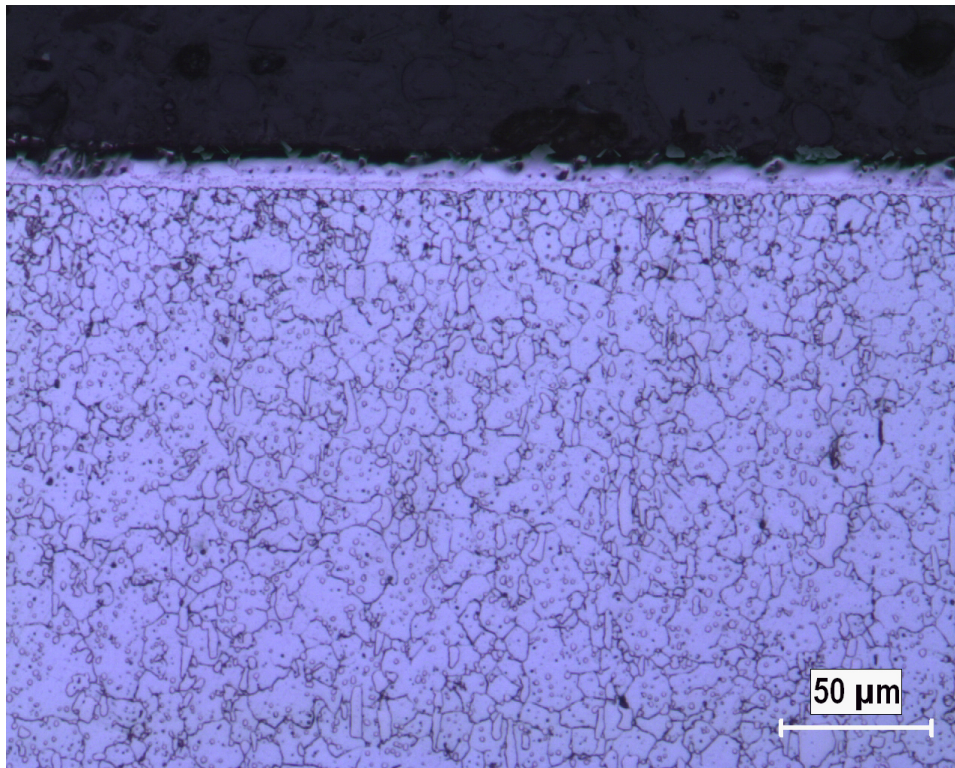


(a)

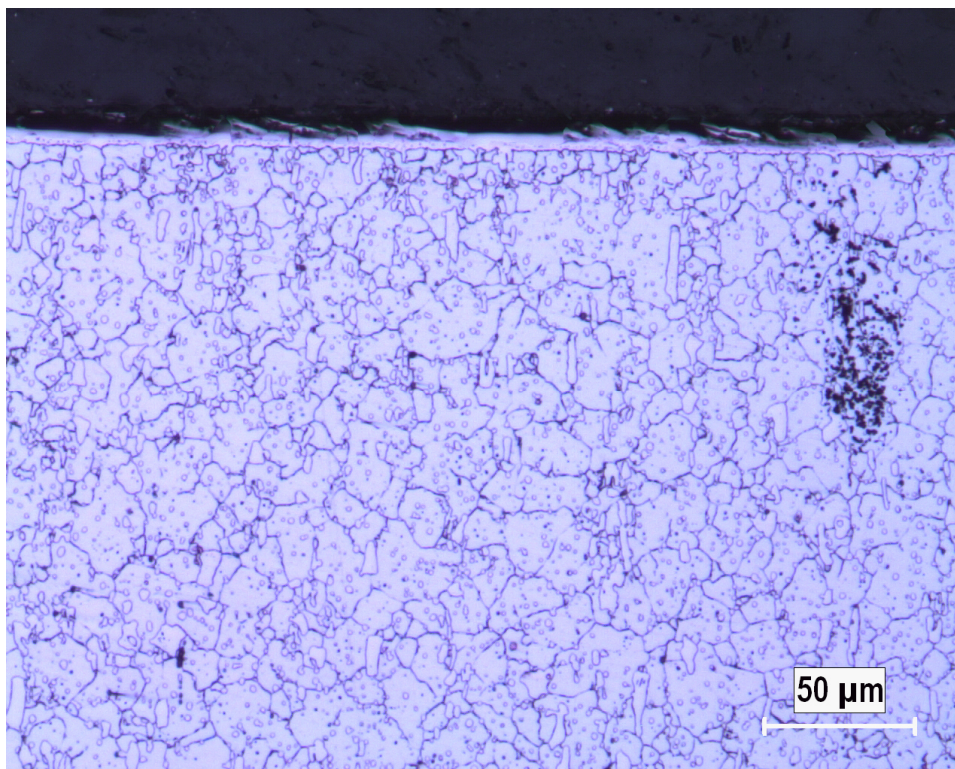


(b)

Şekil 5.6. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 3 Al oranı (b) % 4 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.

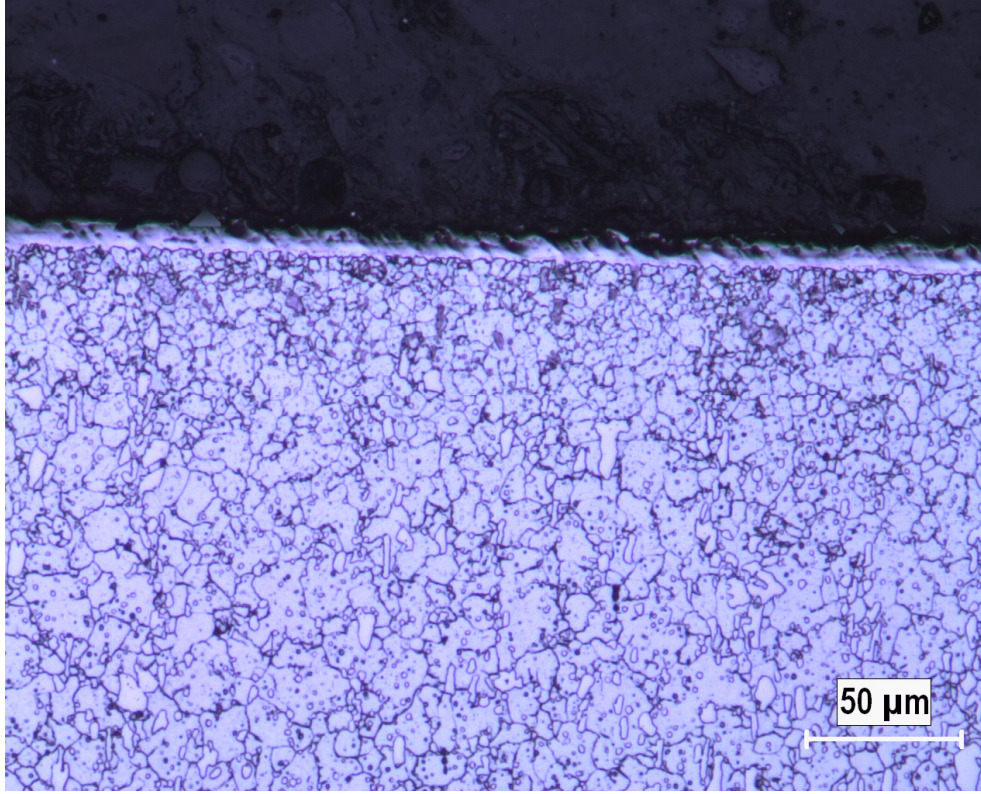


(a)



(b)

Şekil 5.7. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede (a) % 5 Al oranı (b) % 7 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.



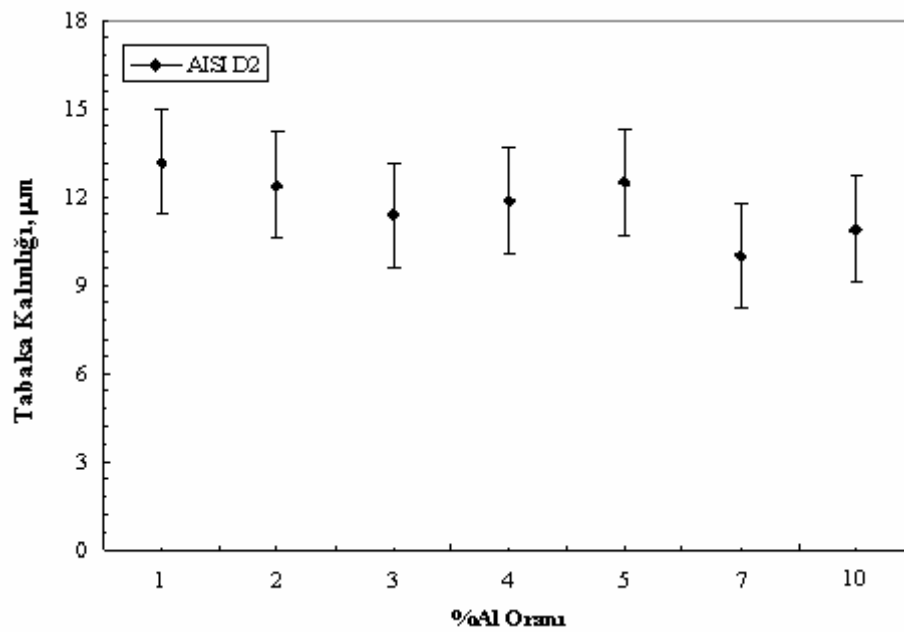
Şekil 5.8. 1000 °C sıcaklıkta, 2 saat sürede % 10 Al oranı ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapısı.

Cr-Al-N kaplanmış AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin tüm yüzeylerinde yapılan incelemeler ve ölçümlerde, tabaka kalınlıklarının % Al oranına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca matris içerisinde bulunan alaşım elementleri de tabaka kalınlığını etkilemektedir. Değişen alüminyum oranlarına göre tabaka kalınlıklarında çok büyük değerlerde olmamasına rağmen değişimler görülmektedir. %1-4 arasında Al içeren kaplamalarda tabaka kalınlığının pek bir değişiklik görülmemektedir. Ancak %5 Al oranından sonra tabaka kalınlığında bir artış görülürken %7 ve %10 oranında kalınlıklar düşmektedir. Bu durum AISI 1010 çeliğinde %7 oranında daha belirgin göze çarpmaktadır. Fakat %10 Al içeren tabaka kalınlık artmasına rağmen kaplama ve altlık ara yüzeyinde tabakada bozulmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple aşınma ve korozyon deneylerinde kullanılmak üzere %5 Al içeren ortamda kaplamalar AISI D2 çeliğinin yüzeyinde üretilmiştir. Literatürde artan Al oranının Cr-Al-N ve Ti-Al-N esaslı kaplama oluşumlarını hatta sertlik artışını teşvik ettiği belirtilmektedir [25, 38]. %Al oranına bağlı olarak oluşan tabaka kalınlıkları $7,07 \mu\text{m} \pm 0,5$ ile $14,8 \mu\text{m} \pm 1,5$ arasında değişmektedir. Tablo 5.1.' de ve Şekil 5.9, 5.10 ve 5.11' de AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin yüzeyinde

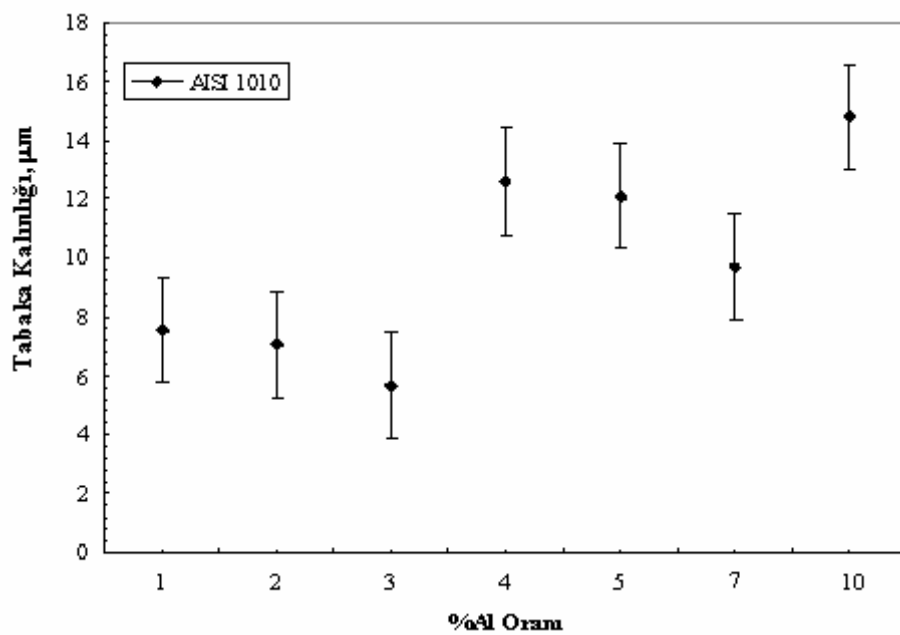
oluşan tabakaların kalınlıklarının karşılaştırılması verilmiştir. AISI 1010 çeliği için tabaka kalınlıkları $7,56 \mu\text{m} \pm 0,31$ ile $14,08 \mu\text{m} \pm 1,5$ arasında, AISI D2 çeliğinde ise $11,04 \mu\text{m} \pm 0,4$ ile $13,2 \mu\text{m} \pm 1,7$ arasında değişmektedir.

Tablo 5.1. %Al oranına bağlı olarak AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin yüzeyinde oluşan Cr-Al-N esaslı tabakaların kalınlıkları

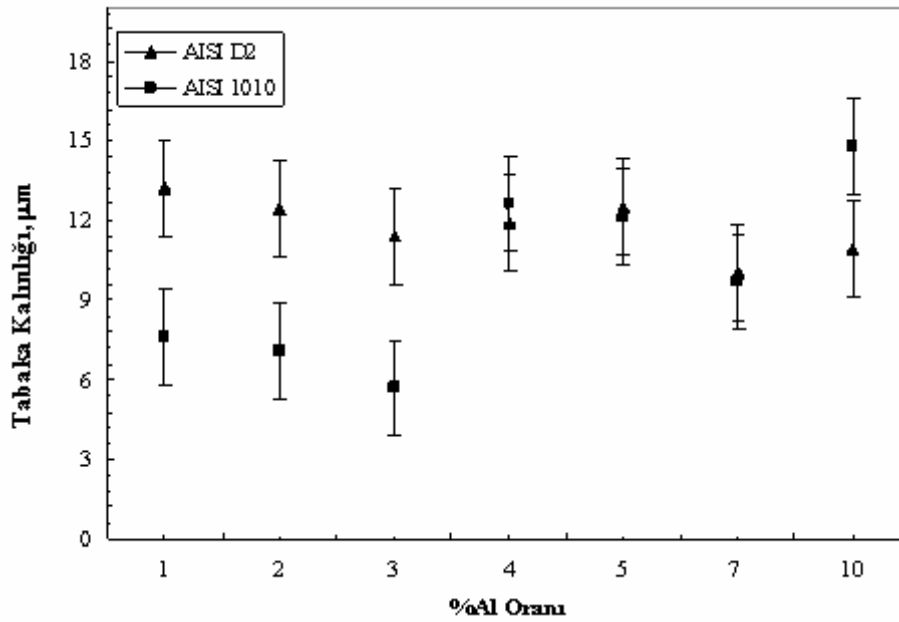
Numune	%Al Oranı	Tabaka Kalınlığı, μm
AISI D2	1	$13,2 \pm 1,7$
	2	$12,4 \pm 1,3$
	3	$11,4 \pm 0,4$
	4	$11,9 \pm 1,1$
	5	$12,5 \pm 1,3$
	7	$10,01 \pm 1,2$
	10	$10,9 \pm 0,6$
AISI 1010	1	$7,56 \pm 0,3$
	2	$7,07 \pm 0,5$
	3	$5,67 \pm 0,8$
	4	$12,6 \pm 1,6$
	5	$12,1 \pm 1,6$
	7	$9,7 \pm 1,2$
	10	$14,8 \pm 1,5$



Şekil 5.9. 1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin % Al oranına bağlı olarak tabaka kalınlığı değişimi



Şekil 5.10. 1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 çeliğinin % Al oranına bağlı olarak tabaka kalınlığı değişimi

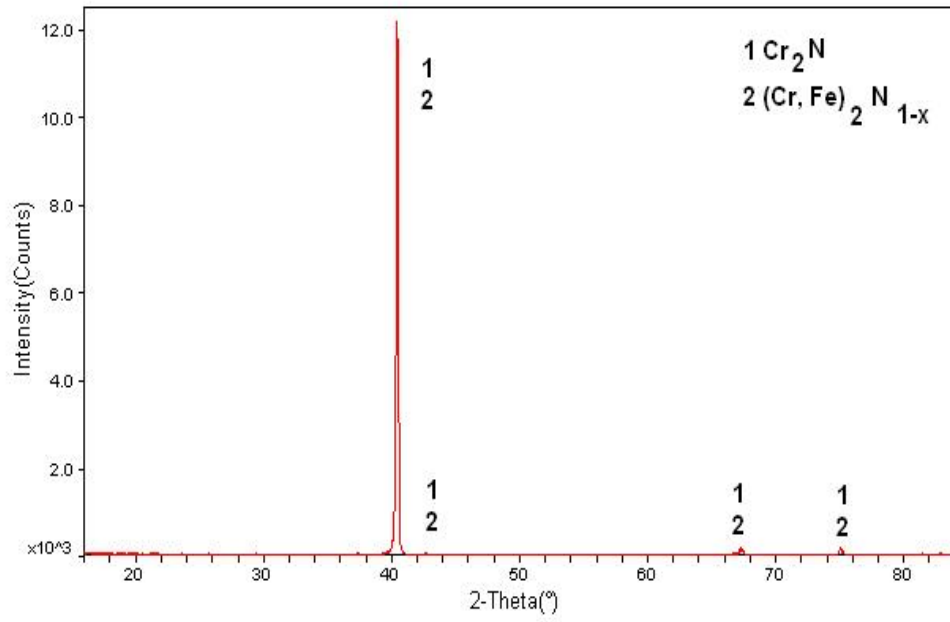


Şekil 5.11. 1000 °C' de 2 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin % Al oranına bağlı olarak tabaka kalınlıkları değişimleri

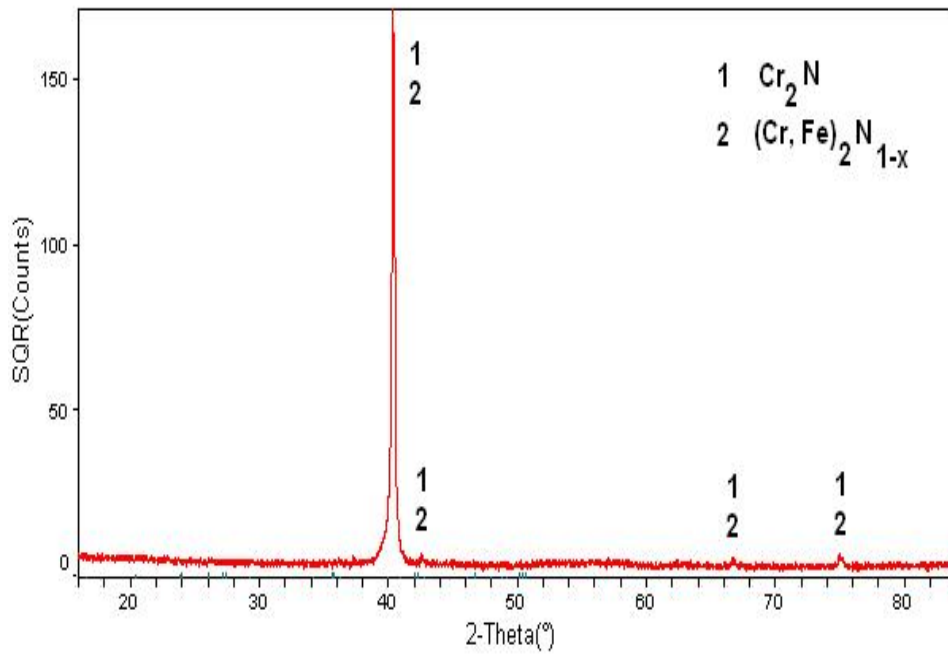
5.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi

Nitrürlenmiş, CrN ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin yüzeyinde oluşan tabakaların içerdiği fazları tespit edebilmek için x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi kullanılmıştır. 1000 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile ağırlıkça %1, %3, %5 ve %7 Al oranlarında kaplanan AISI D2 çeliğinin yüzeyinde oluşan kaplama tabakalarında bulunan fazlar, Rigaku Dimaks 2200 marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sırasında Cu K_{α} ışın demeti kullanılmıştır. Krom nitrür kaplanmış çeliğin yüzeyinde oluşan tabakada Cr_2N , $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$ fazlarının varlığı (Şekil 5.12) tespit edilmiştir. Tüm Al oranları için çelik yüzeylerinde oluşan Cr-Al-N tabakalarda ise Cr_2N , $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$, Fe_2N , AlN, fazlarının varlığı belirlenmiştir. Faz analizlerinde alüminyum oranı arttıkça yaklaşık 45 2θ derecesinde yer alan Cr_2N fazına ait pikin şiddetinin arttığı, buna karşılık pik genişliklerinin artarak bazı piklerde şiddetin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 5.18' de tüm bileşimler için verilen x- ışını difraksiyon paterninde açıkça görülmektedir. Al oranının yüksek miktarlarda değişimine bağlı olarak benzer davranışlar ve amorf yapıya eğilimin artışı Kyriaki [39] ve Wang'ın [40] çalışmalarında da görülmektedir. 1000 °C sıcaklığında ve 2 saat süre ile ağırlıkça %1, %3, %5 ve %7 Al oranlarında Cr-Al-N

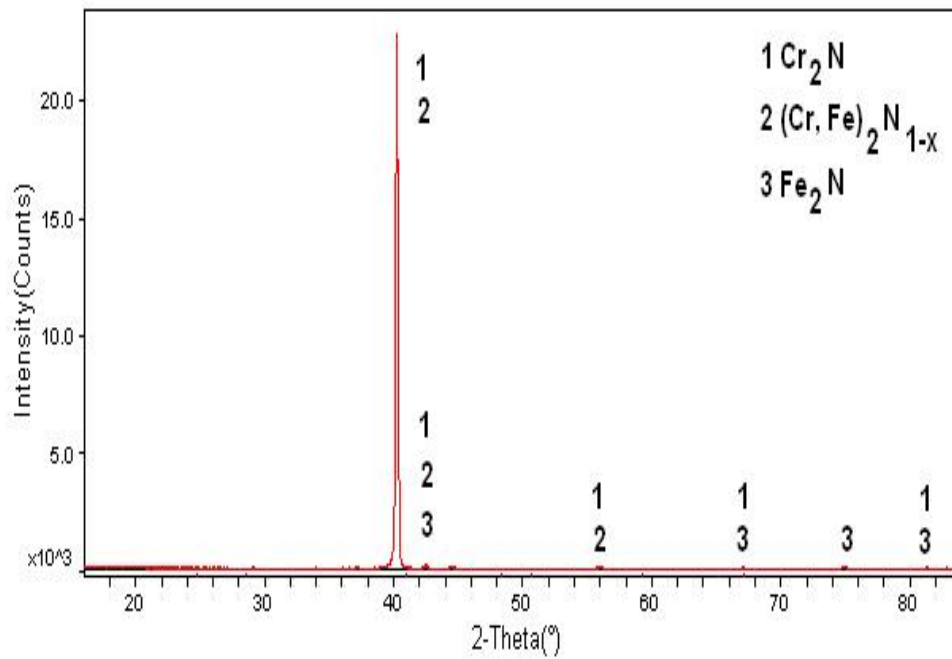
kaplama işlemine tabi tutulan AISI D2 çelik numunelerin difraksiyon paternleri Şekil 5.13–16’ da sırası ile verilmiştir.



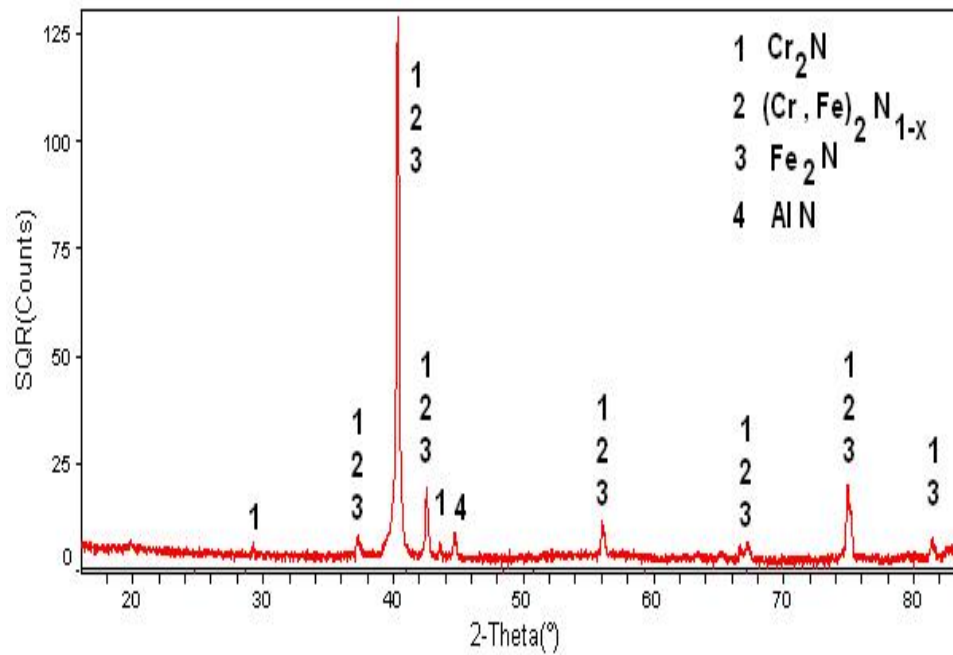
Şekil 5.12. 1000°C’de 2 saat sürede kromnitrid kaplanmış AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



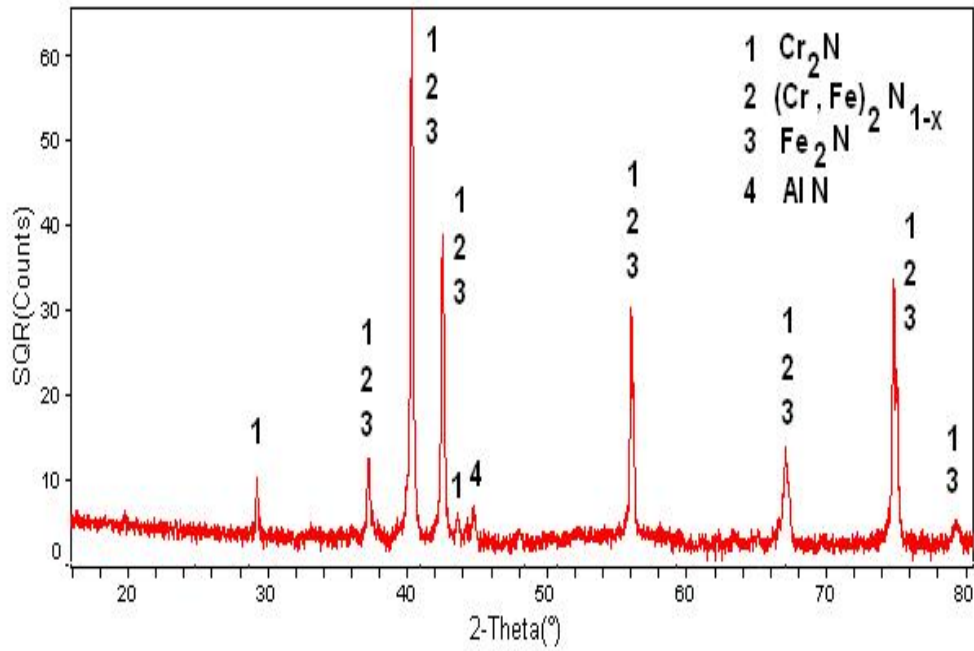
Şekil 5.13. 1000°C’de 2 saat sürede %1 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



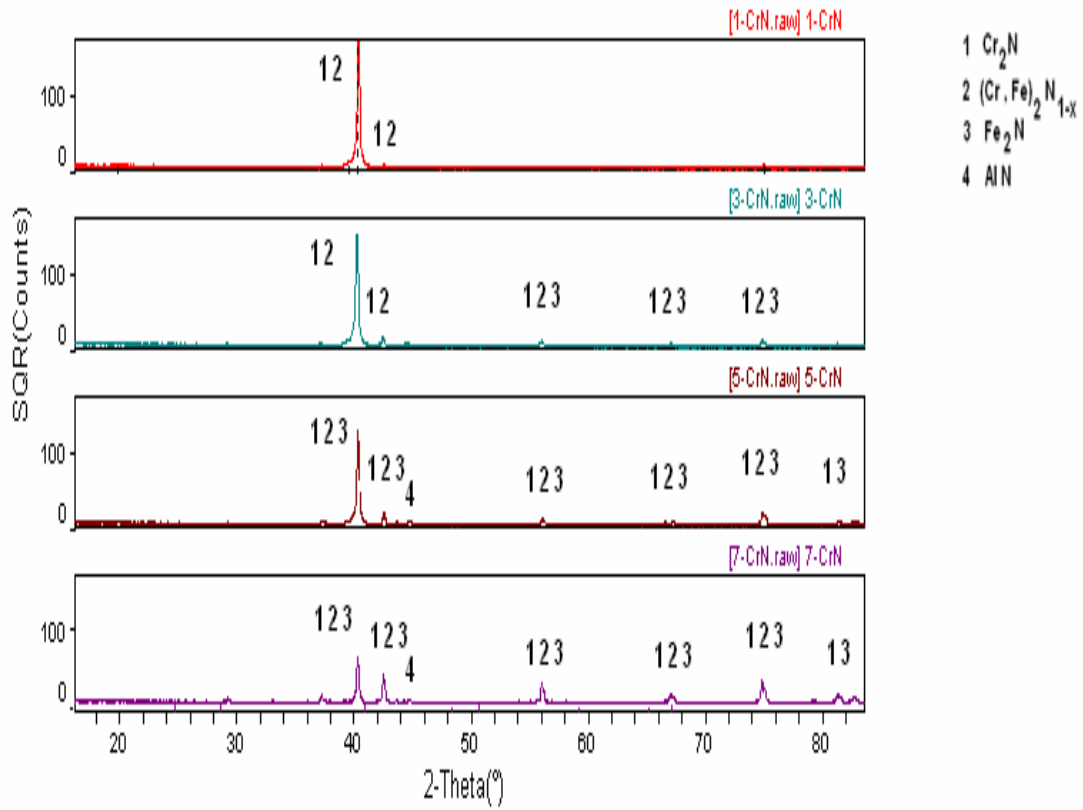
Şekil 5.14. 1000°C'de 2 saat sürede %3 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



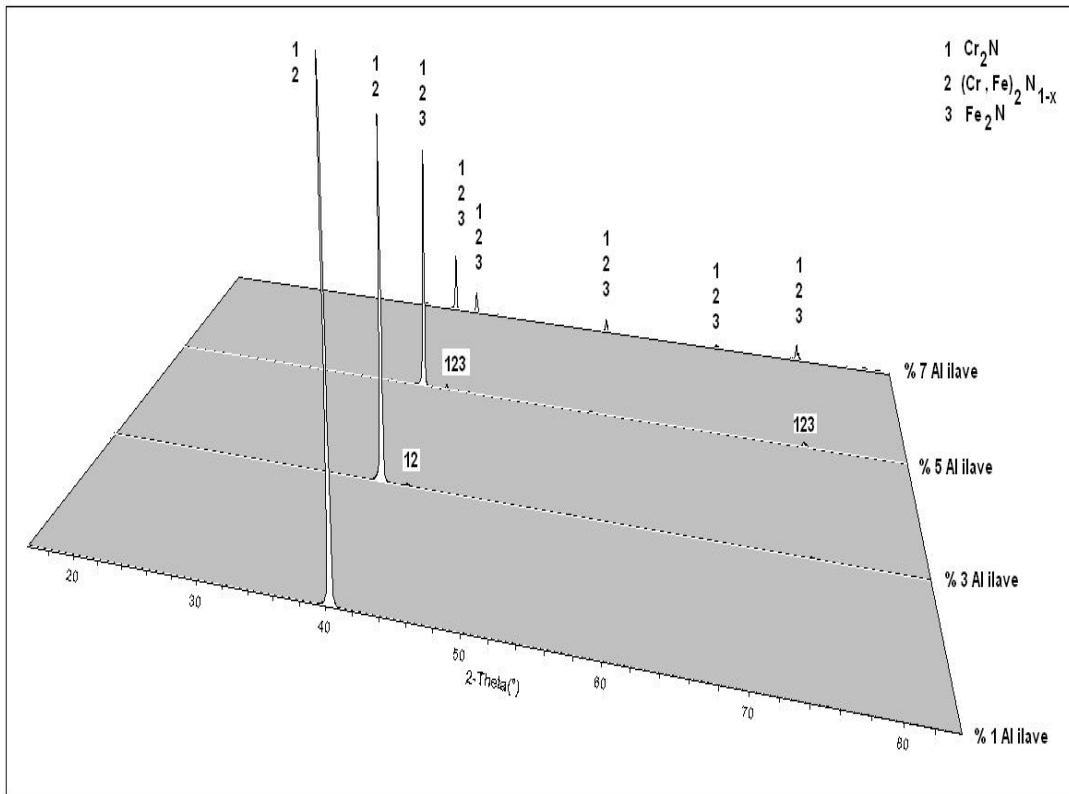
Şekil 5.15. 1000°C'de 2 saat sürede %5 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 5.16. 1000°C'de 2 saat sürede %7 Al içeren ortamda kaplanan AISI D2 çeliğinin x-ışınları difraksiyon paterni



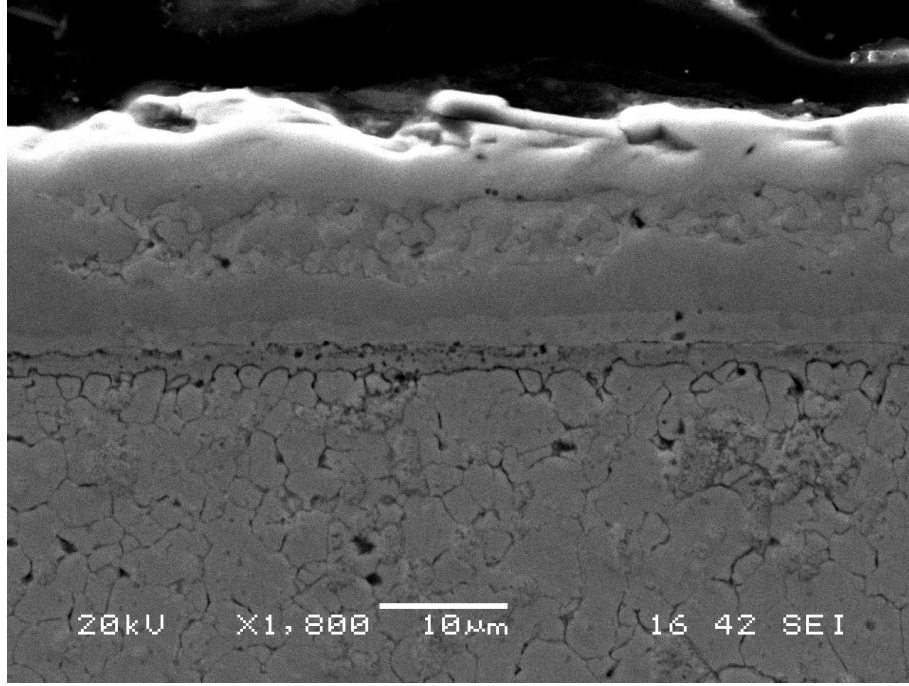
Şekil 5.17. 1000°C'de 2 saat süre ile %1, 3, 5 ve 7 Al oranı içeren ortamda Cr-Al-N kaplanan AISI D2 çeliğinin X-ışınları difraksiyon paterni



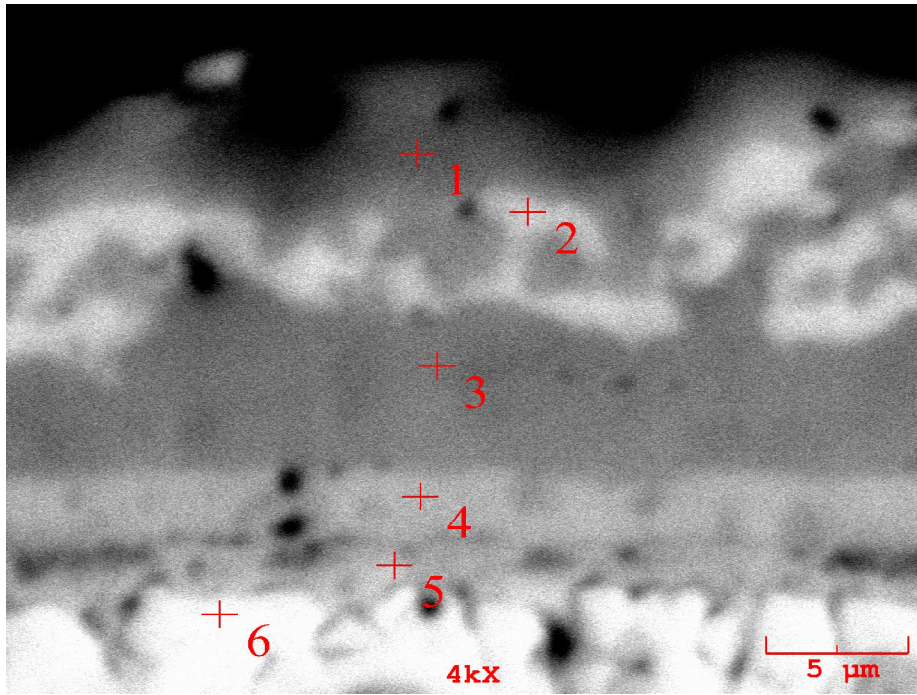
Şekil 5.18. 1000°C’de 2 saat süre ile %1, 3, 5 ve 7 Al oranı içeren ortamda Cr-Al-N kaplanan AISI D2 çeliğinin X-ışınları difraksiyon paterninin 3 boyutlu gösterimi

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementel Analiz İncelemesi

Metalografik olarak hazırlanan Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çelik numune yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskobunda çeşitli büyütmelerde ve 20 kV enerjide ikincil elektronlardan faydalanılarak elde edilmiştir. Ayrıca incelemelerde bazı bölgelerinden noktasal analizler alınarak kaplama tabakası içerisinde bulunan elementler belirlenmiştir. Şekil 5.19' da ağırlıkça %3 Al içeren ortamda 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin SEM görüntüsü verilmiştir. Burada kaplama tabakası ve matris net bir şekilde görülmektedir. Şekilde 3 farklı katmandan oluşan bir kaplama görülmektedir. Yapılan EDS analizlerinde en dış kısımda Cr hakim iken ara yüzeyde oluşan katmanın hemen üzerinde Al oranı artmaktadır (Şekil 5.19 d.). Burada Al artışının Cr-Al-N şeklinde bir faz oluşturabildiği fikrini uyandırmıştır. Nitekim yüksek Al içeren ortamlarda bu durum netlik kazanmaktadır. Ağırlıkça % 5 Al içeren ortamda oluşan tabakanın analizlerinde (Şekil 5.20) dış katmanda Cr oranı yüksek iken kaplama matris ara yüzeyine yakın katmanda Al oranı artmaktadır (Şekil 5.20 f, g, h.). Aynı şekilde ağırlıkça % 7 Al içeren ortamda elde edilen kaplamanın analizinde ise (Şekil 5.21) Al ara katmanda bir miktar artış gösterirken yer yer siyah bölgeler olarak gözlemlenen noktalarda çok yüksek oranlarda bulunmaktadır (Şekil 5.21 ı, j, k.). Ancak bu bölgesel toplanmalar tabakanın homojenliğini bozmaktadır.

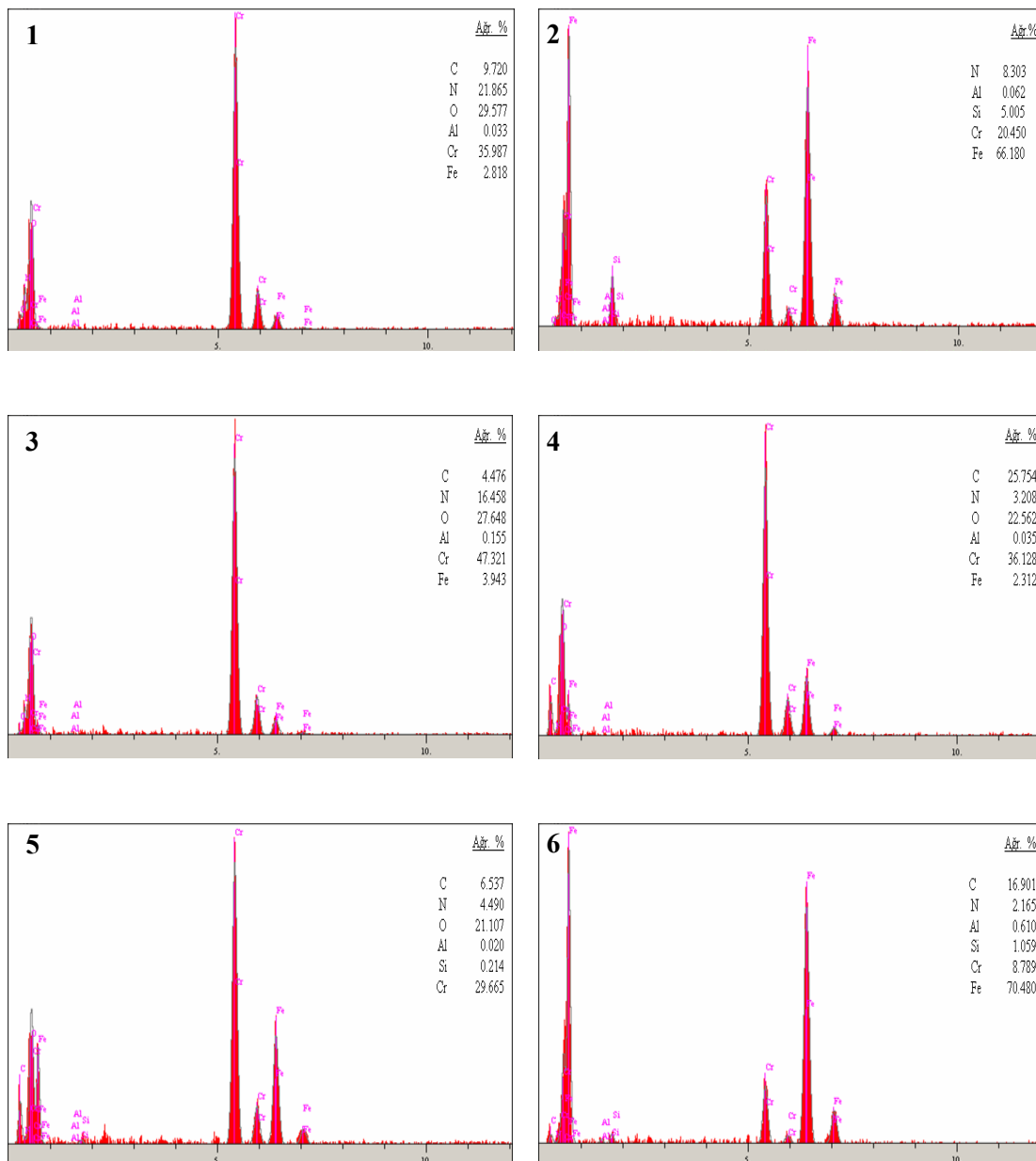


(a)



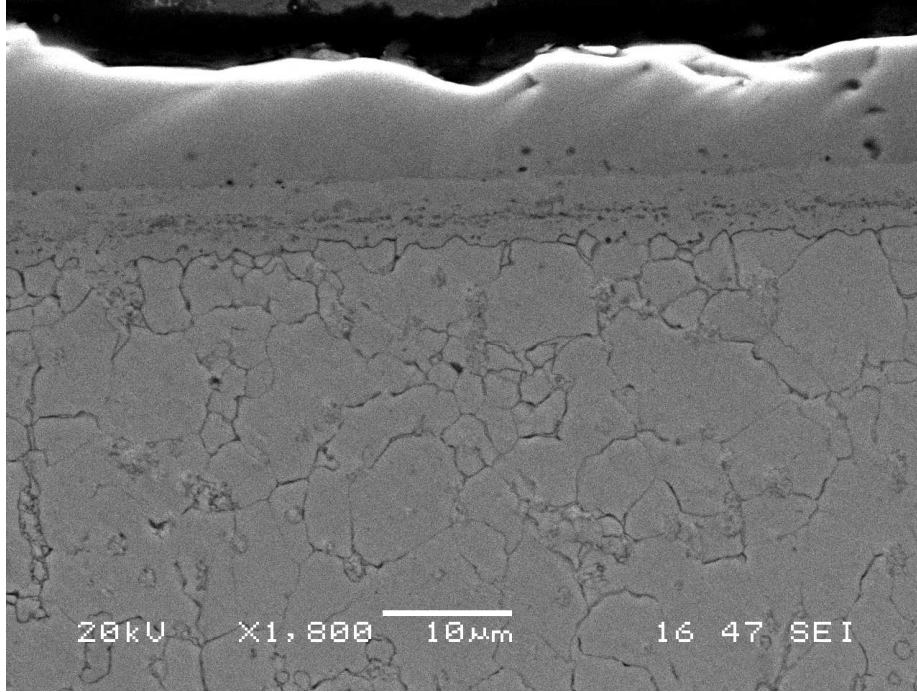
Şekil 5.19. %3 Al ilaveli banyoda 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (a),(b) SEM görüntüsü ve (c) EDS analizleri

(b)



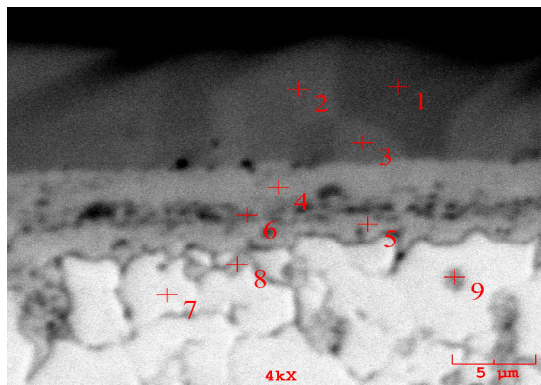
(c)

Şekil 5.19. Devam

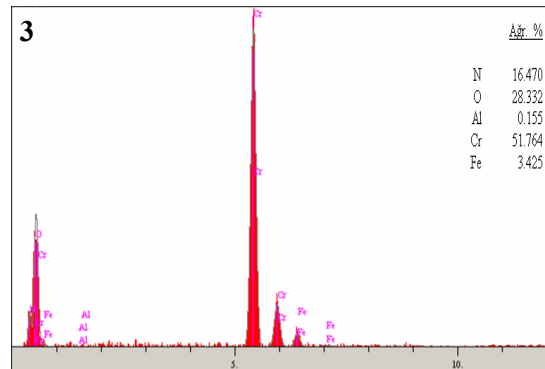
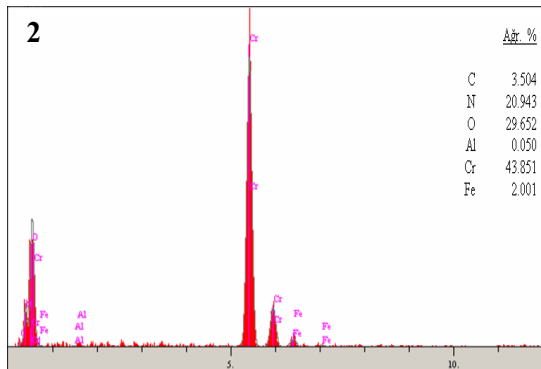
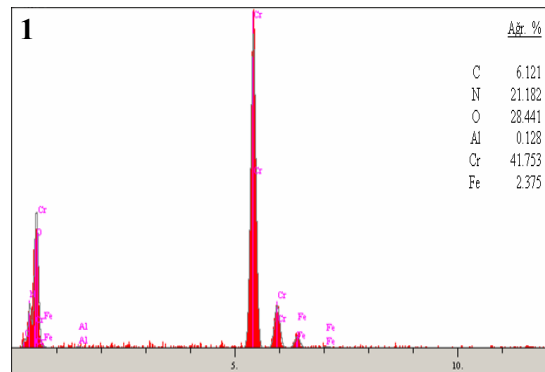


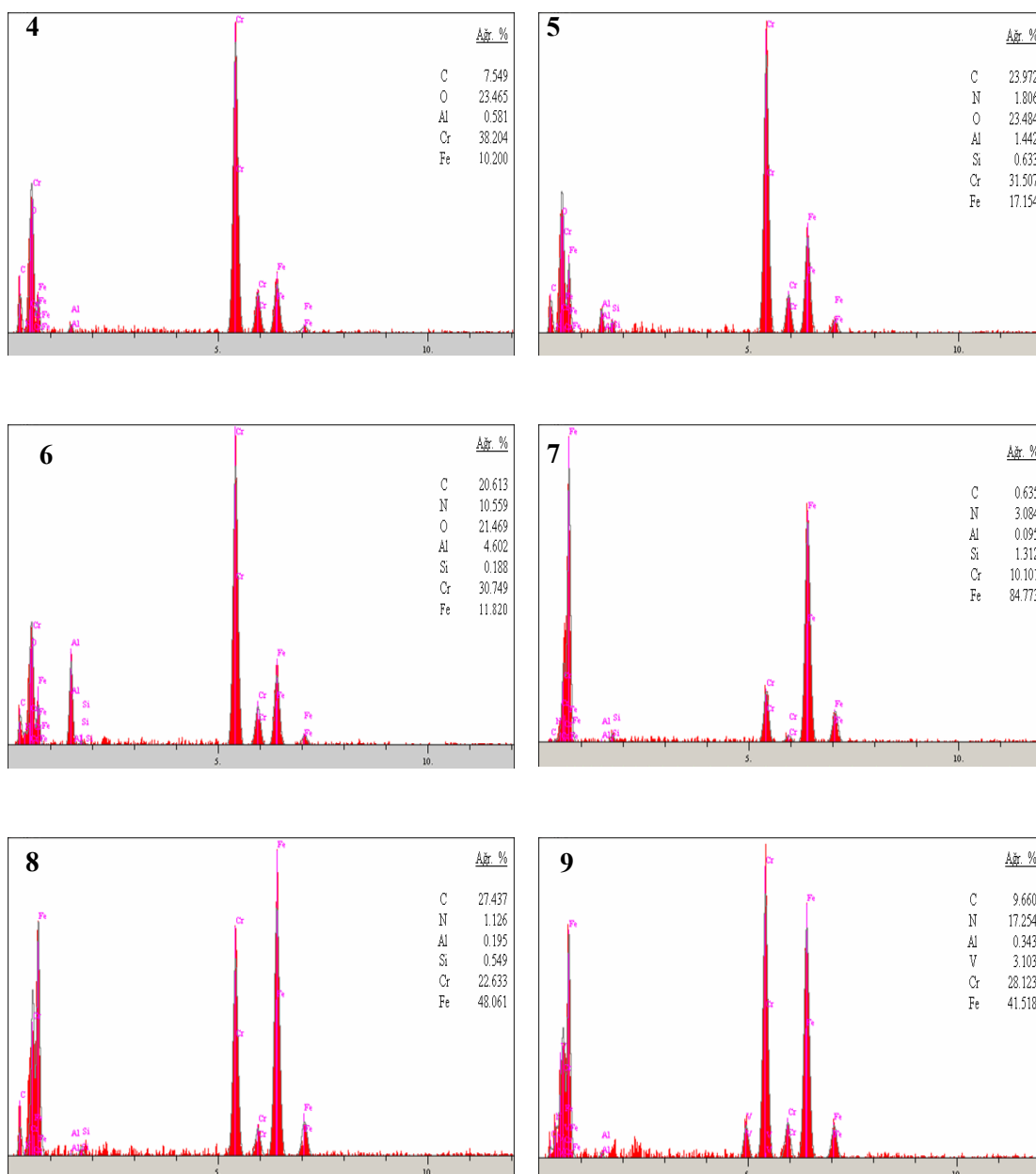
(a)

Şekil 5.20. %5 Al ilaveli banyoda 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (a),(b) SEM görüntüsü ve (c) EDS analizleri



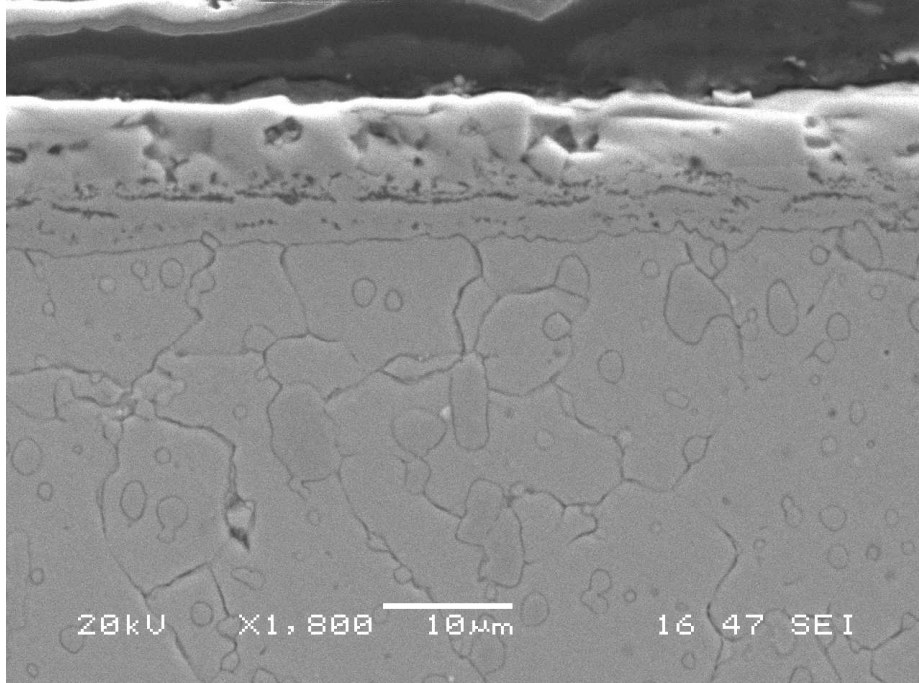
(b)





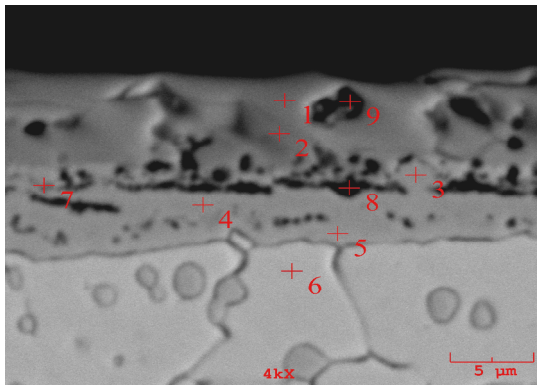
(c)

Şekil 5.20. Devam

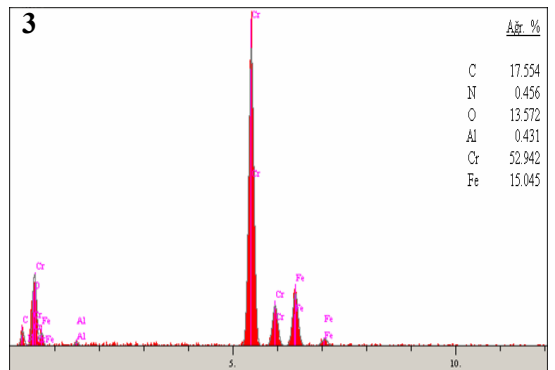
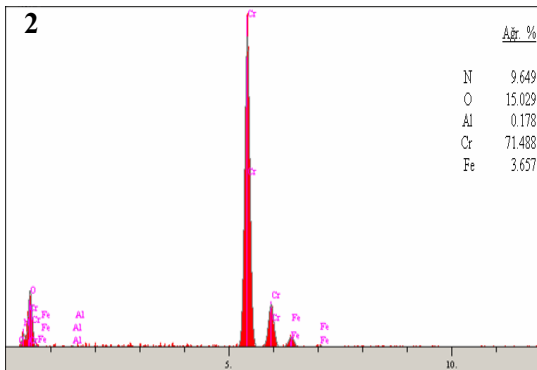
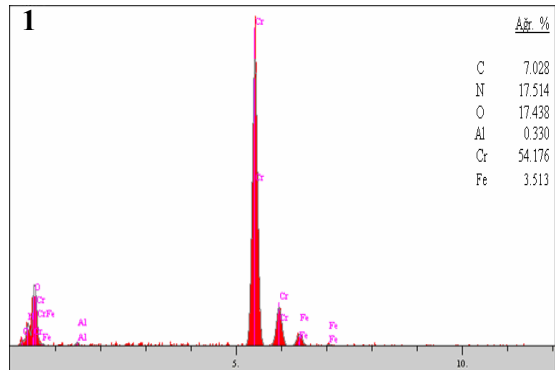


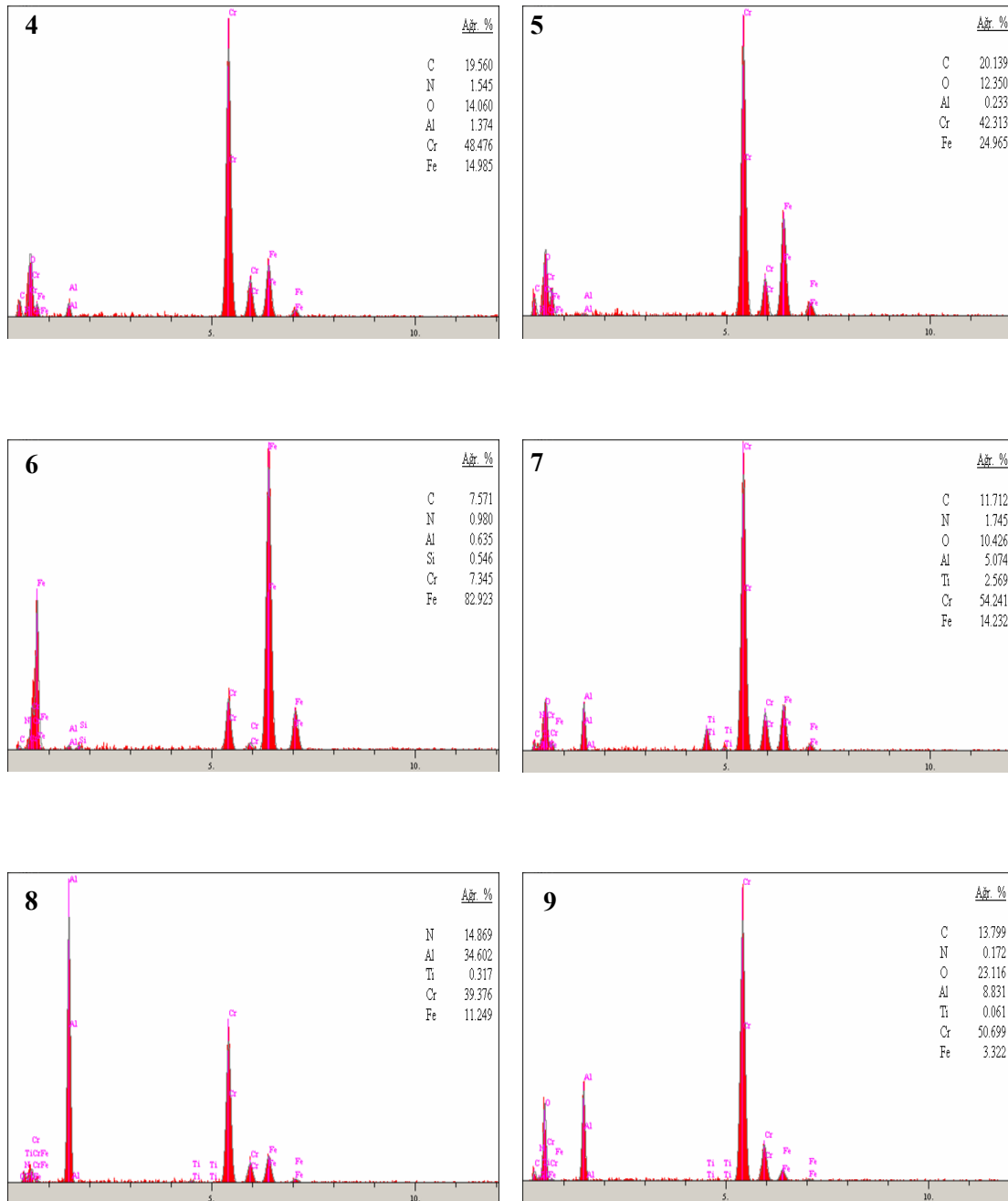
(a)

Şekil 5.21. %7 Al ilaveli banyoda 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (a),(b) SEM görüntüsü ve (c) EDS analizleri



(b)





(c)

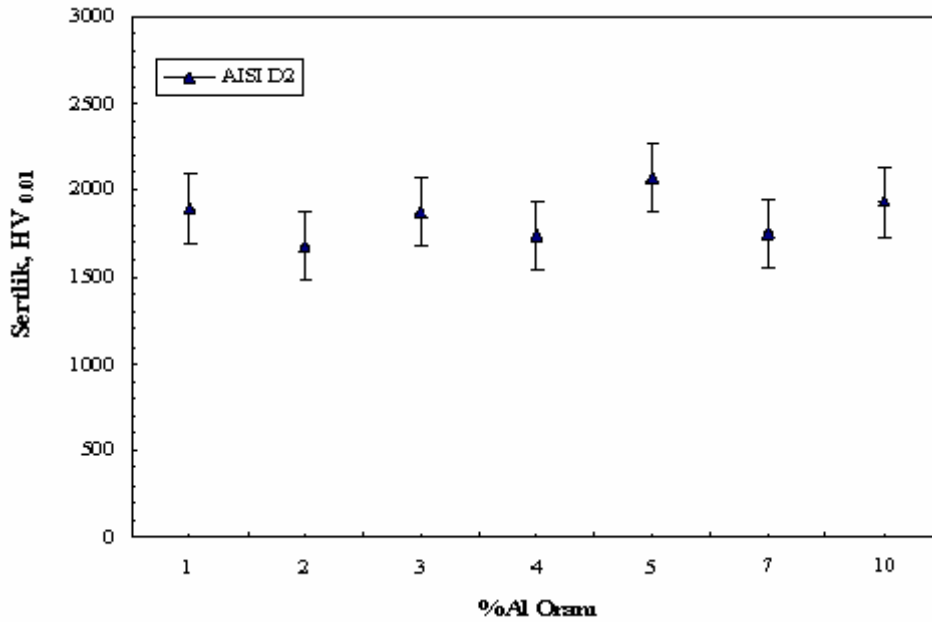
Şekil 5.21. Devam

5.5. Sertlik Ölçümleri

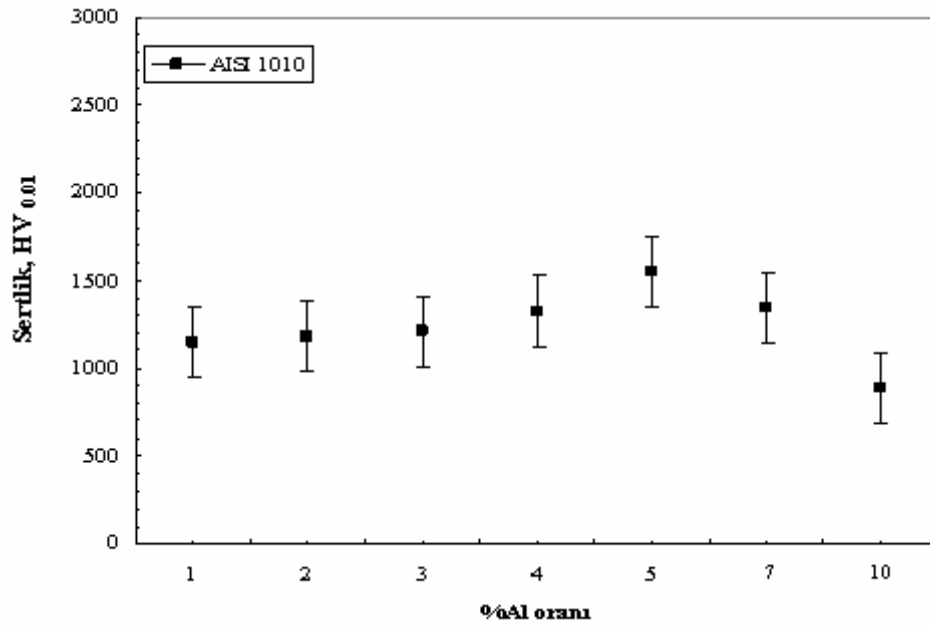
Cr-Al-N kaplamaların gerçekleştirildiği AISI 1010, AISI D2 çeliklerinin kaplama yüzeylerinden FUTURE TECH FM 700 marka mikro sertlik cihazında Vickers sertlik ucu kullanılarak 10 gr yük altında yapılan mikrosertlik ölçümleri sonucunda elde edilen sertlik değerleri Tablo 5.2.' de verilmektedir. Ayrıca işlem görmemiş AISI D2 çeliğinin sertliği 550 HV_(00,1) ve nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin kaplama tabakası 920 HV_(00,1) olarak belirlenmiştir. AISI D2 çeliği üzerine Cr-Al-N kaplama işleminde ortama katılan Al artışına bağlı olarak sertlik değerlerinin % 5'e kadar arttığı ancak daha yüksek Al değerlerinde düştüğü görülmektedir. %5 Al içeren malzeme sertlik değerinin yüksek çıkması EDS analizlerinde de (Şekil 5.20(c)) görüldüğü üzere C' nun varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplama bileşenlerinde Al artışının sertliği arttırdığı bilinmektedir [25, 41]. Ayrıca belirli bir Al oranından sonra sertlikte düşüş gözlemlendiği Kyriaki [39] ve Wang'ın [40] çalışmalarında da belirtilmektedir. Sonuçlarda görülen sertlikteki düşüşün Al-N esaslı bileşiklerin oluşmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Yapılan ölçüm sonuçlarında en yüksek sertlik değerlerine her iki çelik için de % 5 Al içeren ortamlarda elde edilen kaplama tabakalarında rastlanmıştır. Ancak tabaka homojenliği ve düzgünlüğü bakımından AISI D2 çeliği daha uygun gözükmektedir. Bu sonuçlar ışığında korozyon ve aşınma deneyleri bu kaplamalar üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Tablo 5.2. Farklı çelikler üzerine kaplanan Cr-Al-N tabakasında %Al oranına bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri

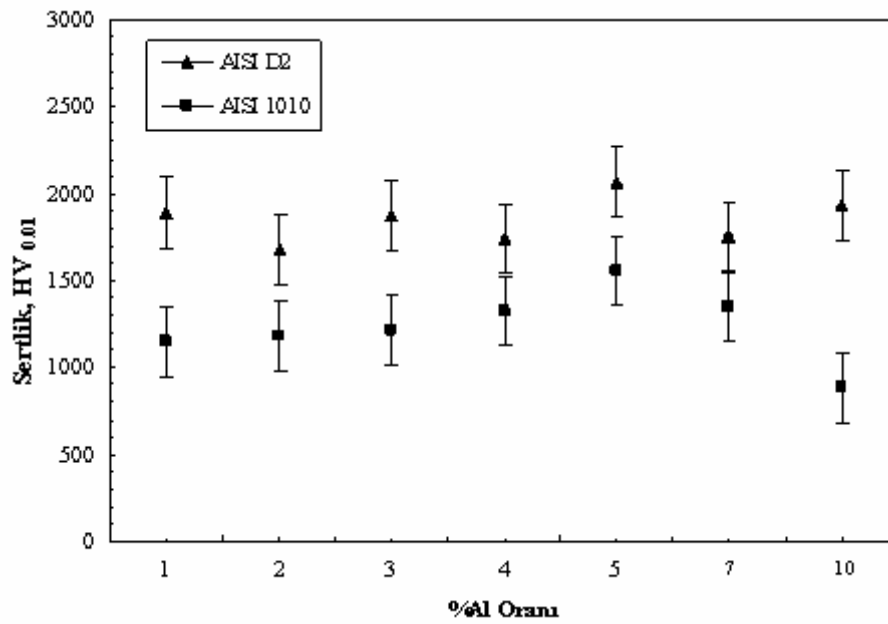
Numune	%Al Oranı	Sertlik HV _(0,01)
AISI D2	1	1891±120
	2	1676±160
	3	1870±130
	4	1743±150
	5	2067±160
	7	1752±180
	10	1933±110
AISI 1010	1	1149±50
	2	1183±60
	3	1212±120
	4	1325±200
	5	1553±90
	7	1348±50
	10	883±120



Şekil 5.22. Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI D2 Çeliğinin kaplama tabakasında % Al miktarına bağlı olarak sertlik dağılımı



Şekil 5.23. Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 Çeliğinin kaplama tabakasında % Al miktarına bağlı olarak sertlik dağılımı



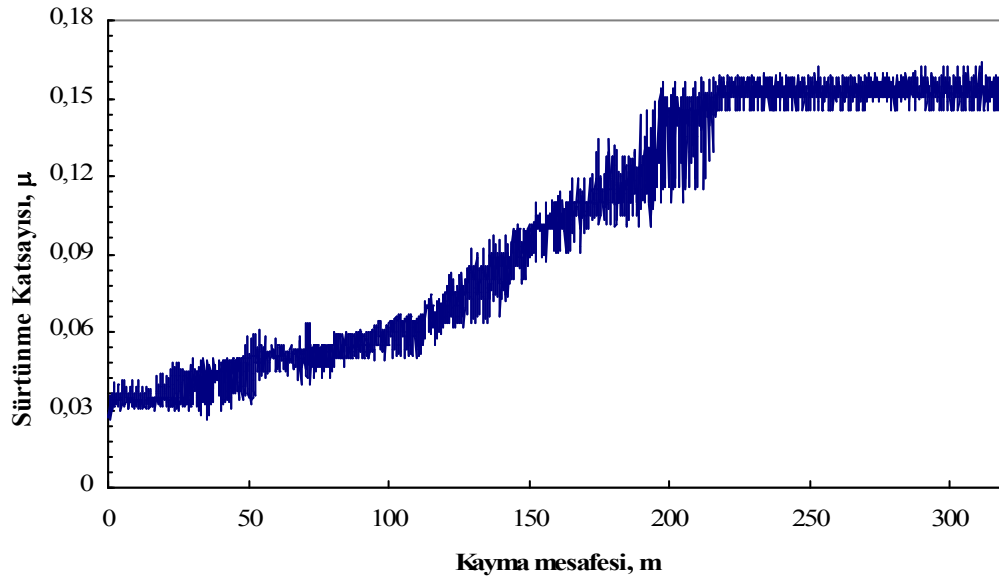
Şekil 5.24. Cr-Al-N kaplama işlemine tabi tutulmuş AISI 1010 ve AISI D2 Çeliklerinin kaplama tabakasında % Al miktarına bağlı olarak sertlik dağılımı

5.6. Aşınma Özellikleri

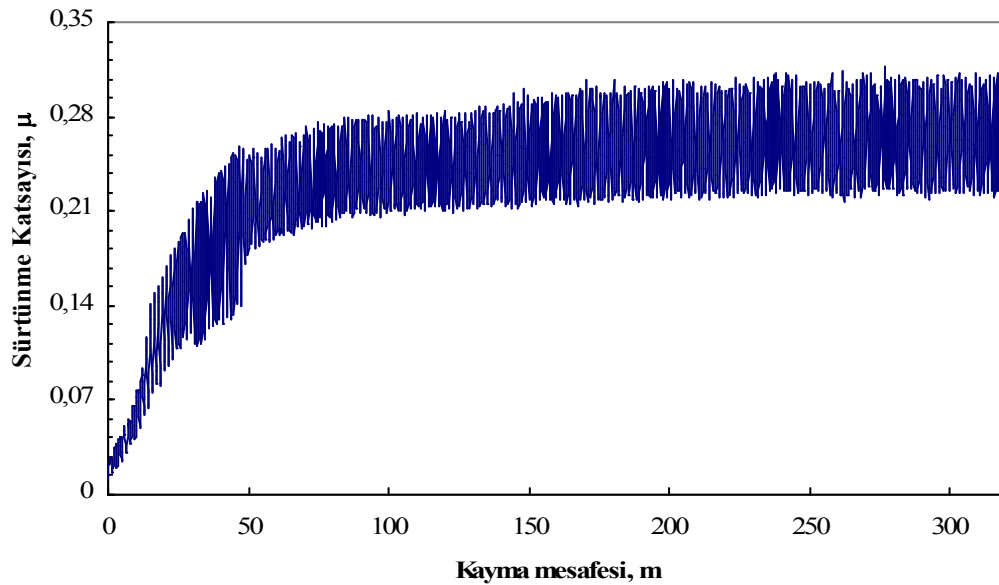
Aşınma deneyleri ASTM G-99 standardına uygun olan tribometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneyler Ball-On Disk metoduyla, 9,5 mm çapında silisyum nitür (Si_3N_4) bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri 2,5N, 5N ve 10N yükler altında 320 m mesafede, 0.1, 0.3 ve 0.5 m/s hızlarda gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonrasında oluşan aşınma izlerinin mikroyapıları, NIKON ECLIPSE L150 marka optik mikroskop ile incelenmiştir.

Silisyum nitür (Si_3N_4) bilyeye karşı yapılan aşınma deneyleri neticesinde kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin sürtünme katsayısı değerlerinin aşınma yükünün artışına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Ancak aşınma hızının artışının sürtünme katsayısında pek fazla değişikliğe yol açmadığı görülmektedir.

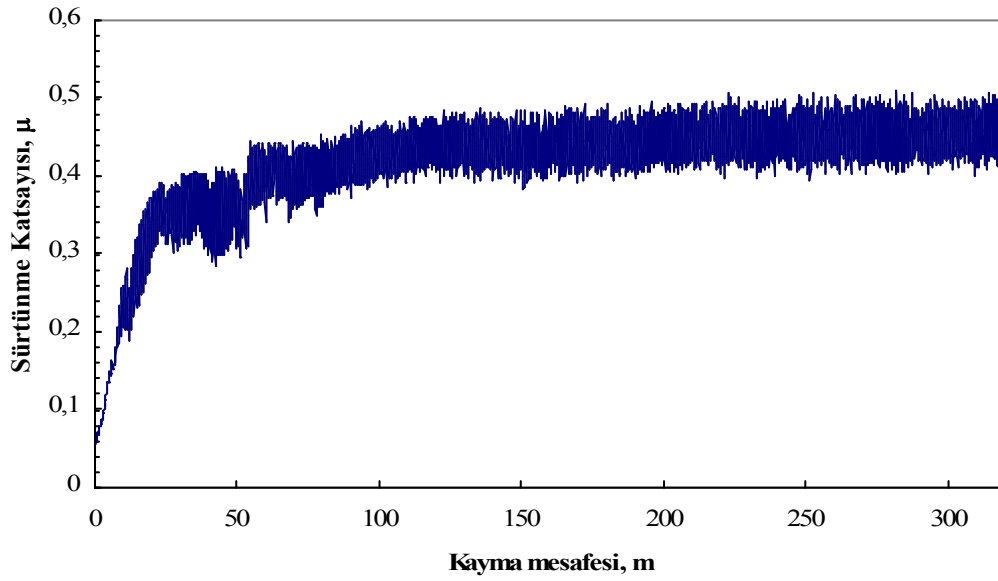
Kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin aşınma yükü ve hızına bağlı olarak kayma mesafesine göre yanal kuvvetlerden faydalanılarak belirlenen sürtünme katsayısı değişimleri sırasıyla Şekil 5.25-5.33, Şekil 5.34-5.42 ve Şekil 5.43-5.51' de görülmektedir. Aşınma hızı ve yüküne bağlı olarak ölçülen sürtünme katsayısı değerleri AISI D2 çeliği için 0,117 – 0,417 arasında, nitrülenmiş çelik için 0,026 – 0,41 arasında ve Cr-Al-N kaplanmış çelik için 0,029 – 0,49 arasında değişmektedir. Bu sonuçlardan sürtünme katsayısı değerlerinin kaplanmamış AISI D2 çeliği için yalnızca 0,5m/sn hızda 2,5N yükte kaplanmış çeliklere göre yüksek çıktığı fakat diğer değerler için kaplama ile değişmediği görülmektedir.



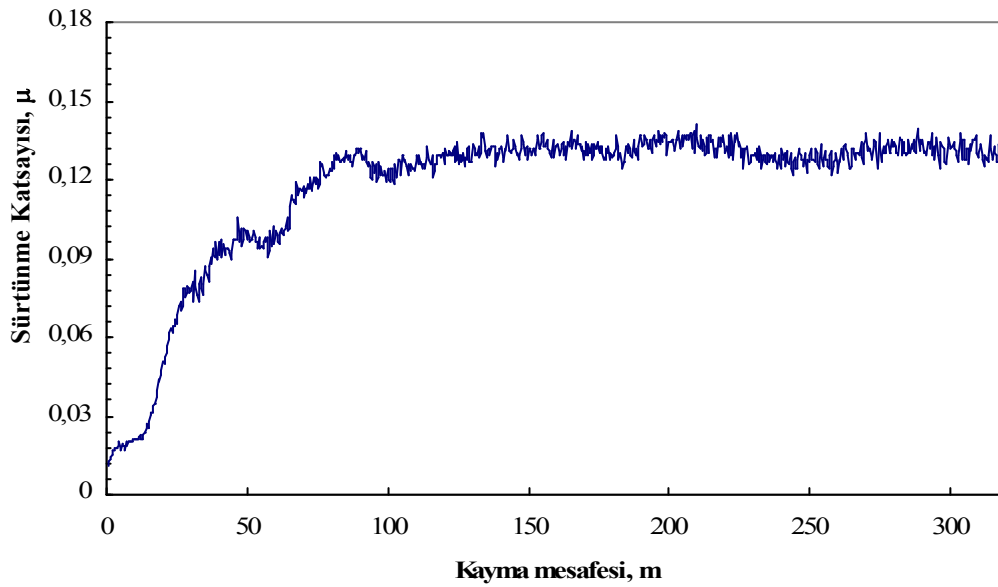
Şekil 5.25. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



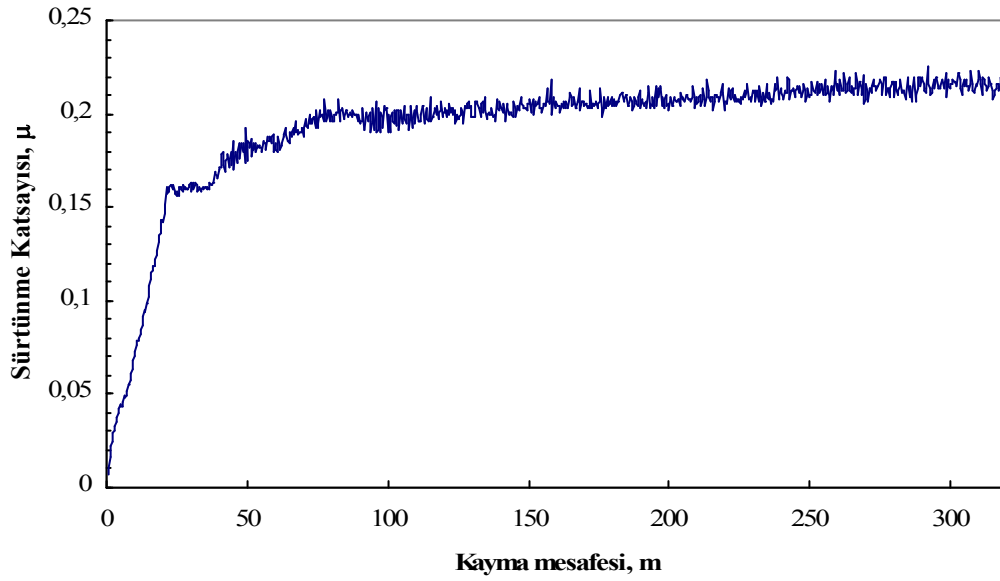
Şekil 5.26. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



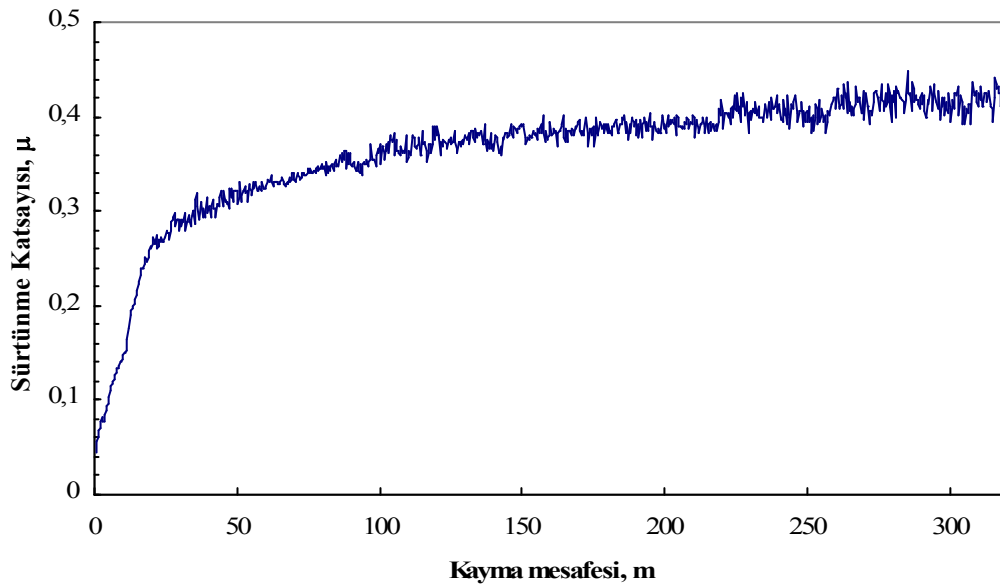
Şekil 5.27. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



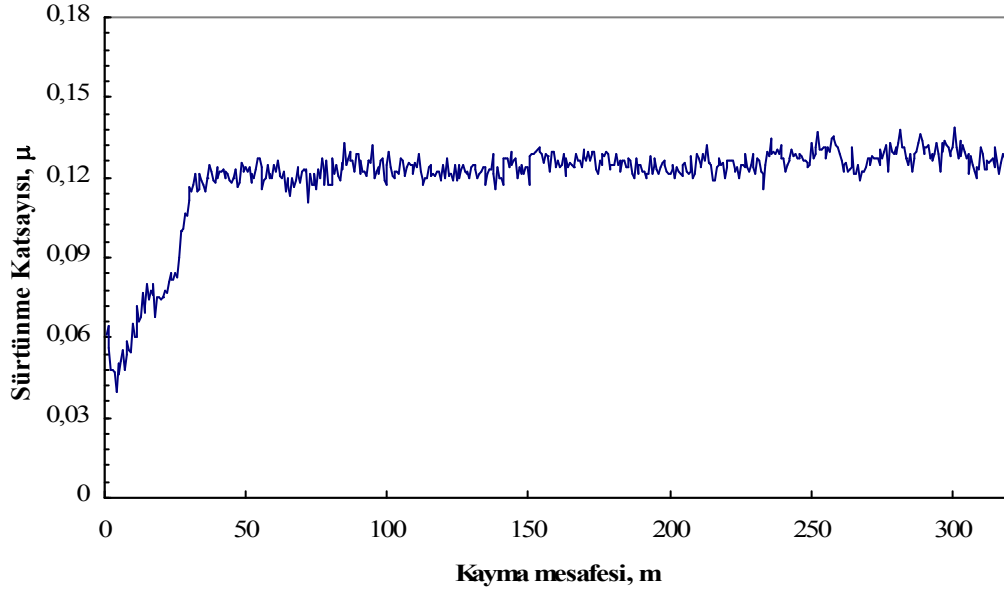
Şekil 5.28. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



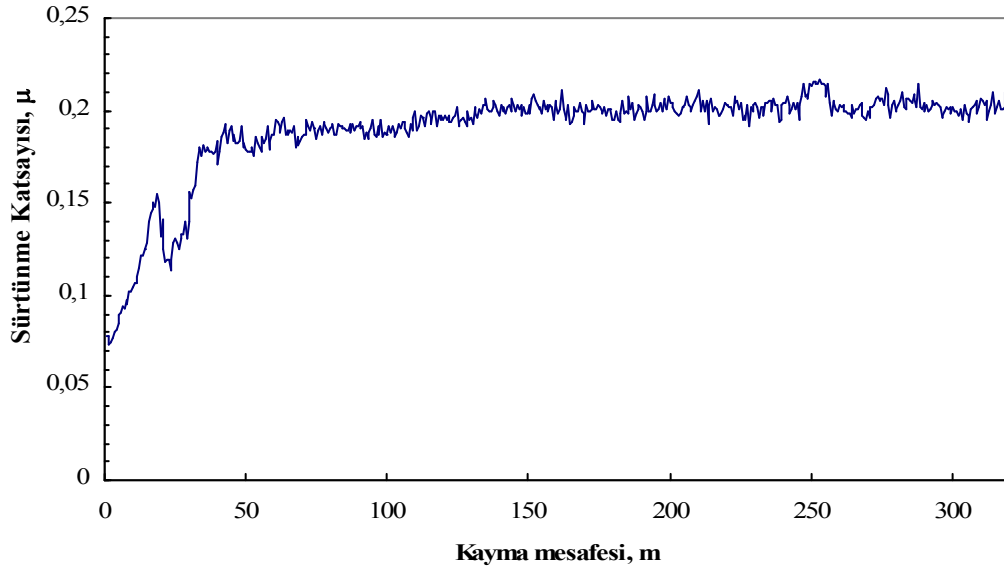
Şekil 5.29. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



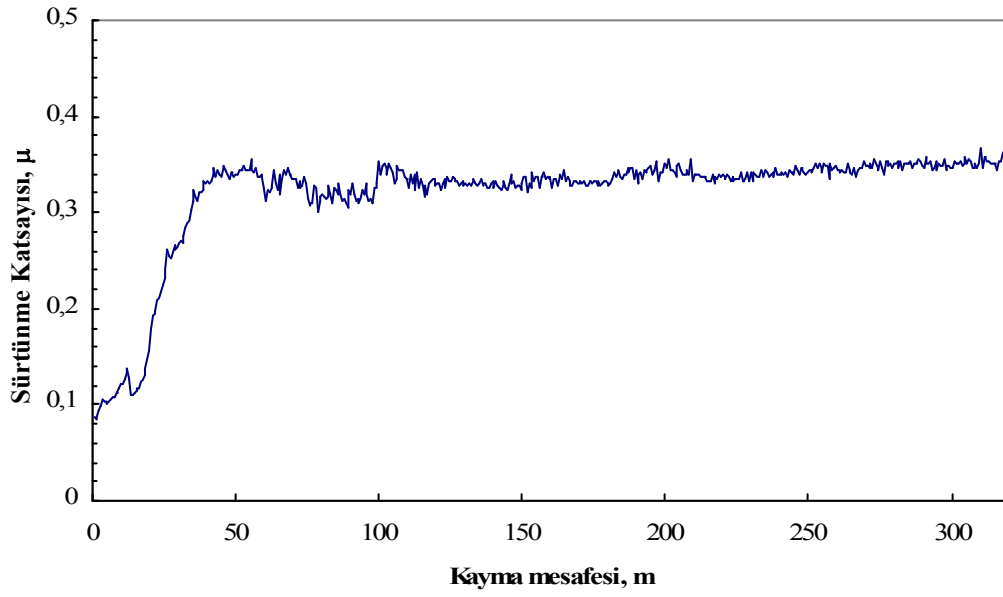
Şekil 5.30. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



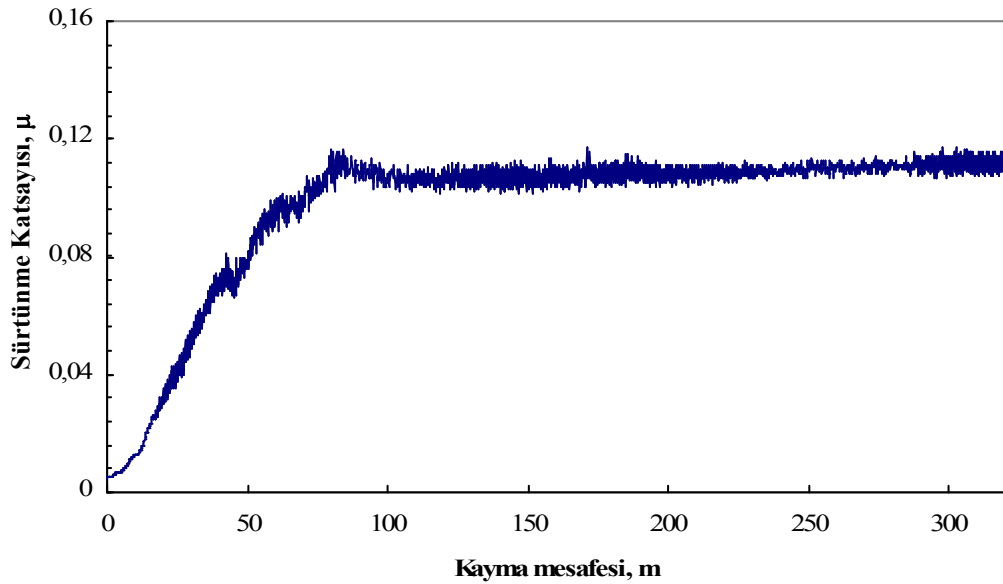
Şekil 5.31. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



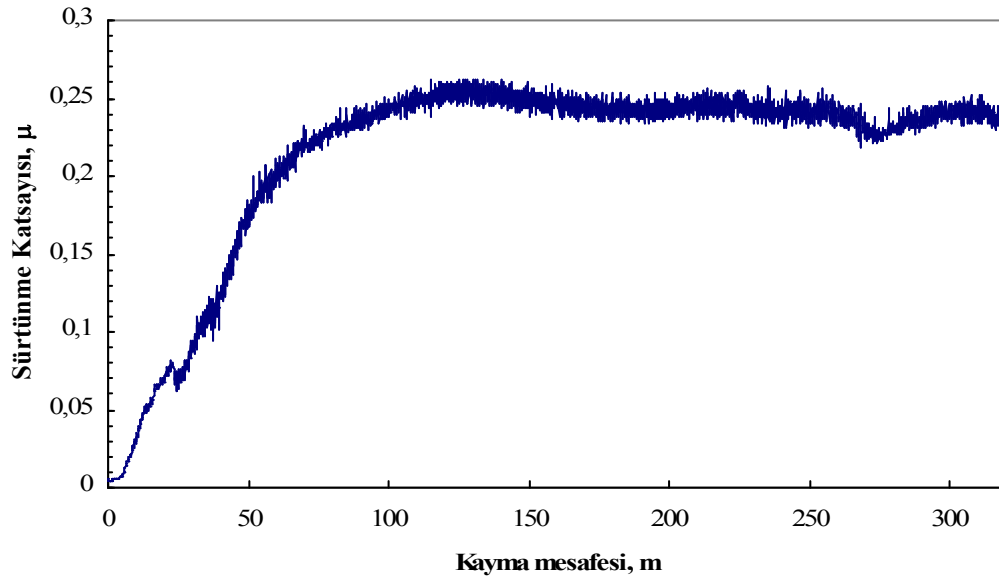
Şekil 5.32. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



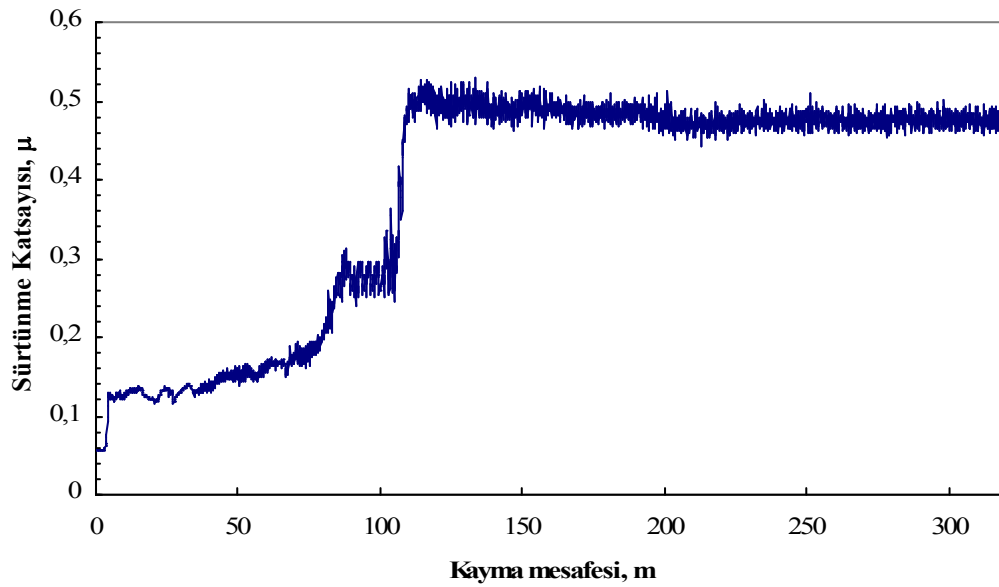
Şekil 5.33. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



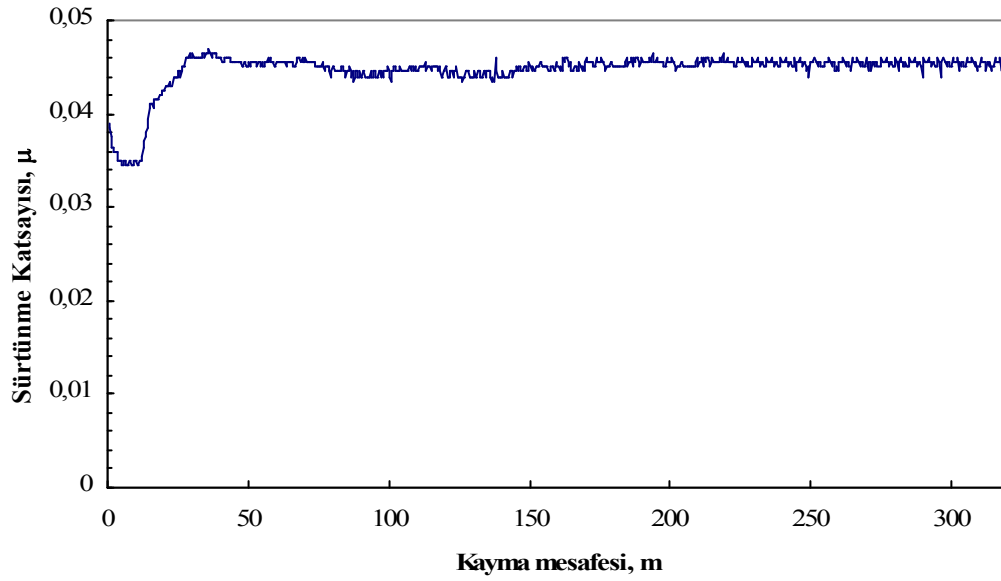
Şekil 5.34. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



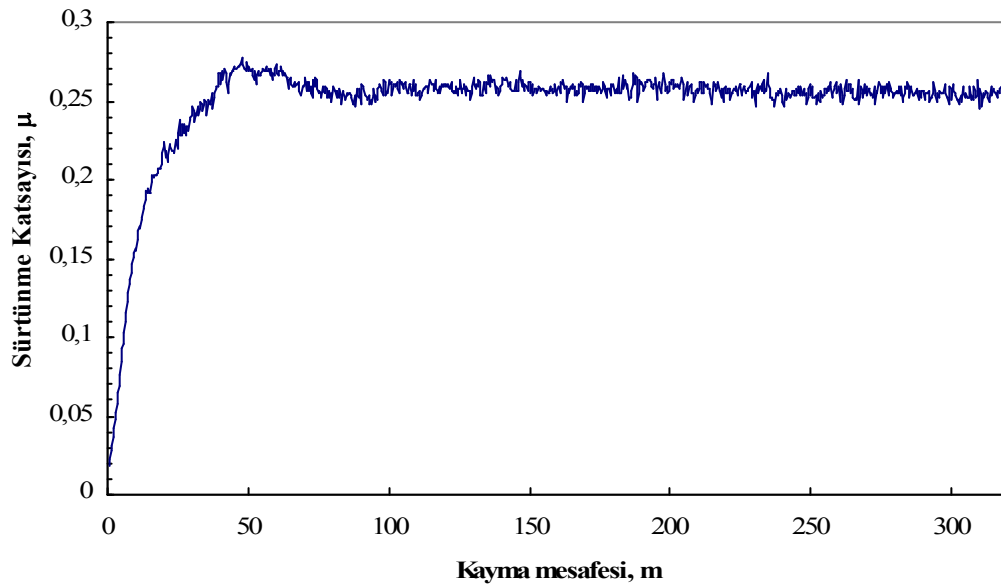
Şekil 5.35. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



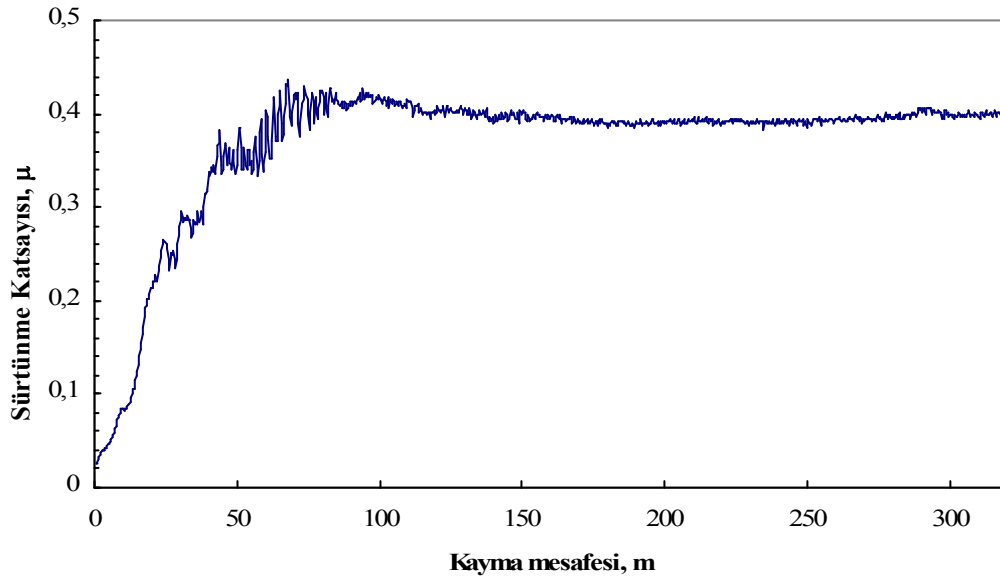
Şekil 5.36. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



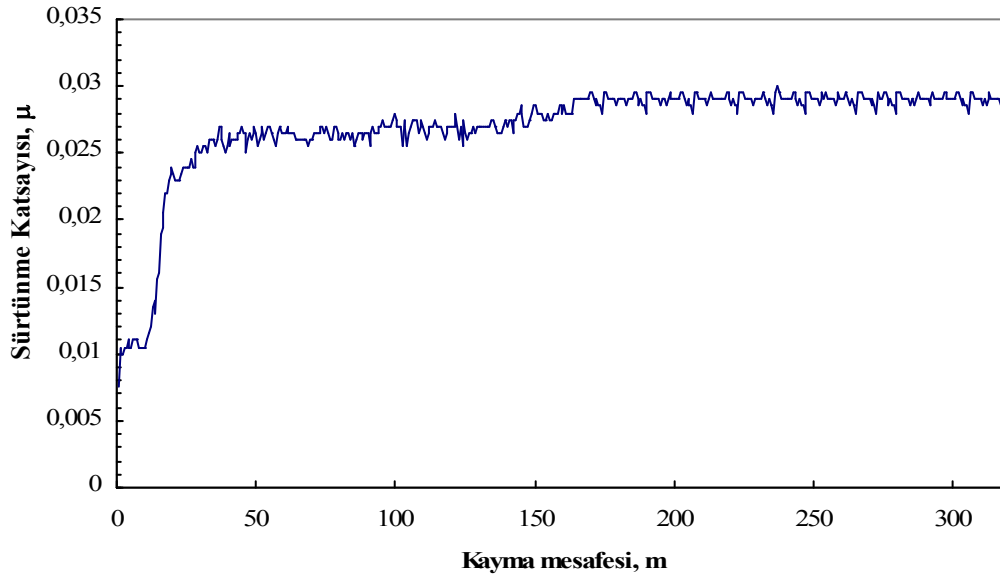
Şekil 5.37. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



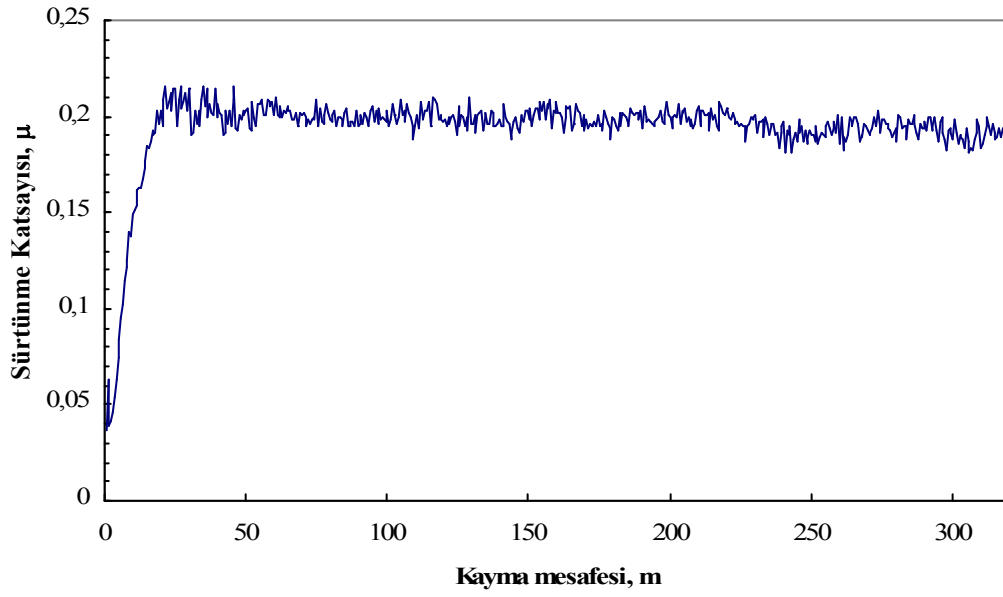
Şekil 5.38. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



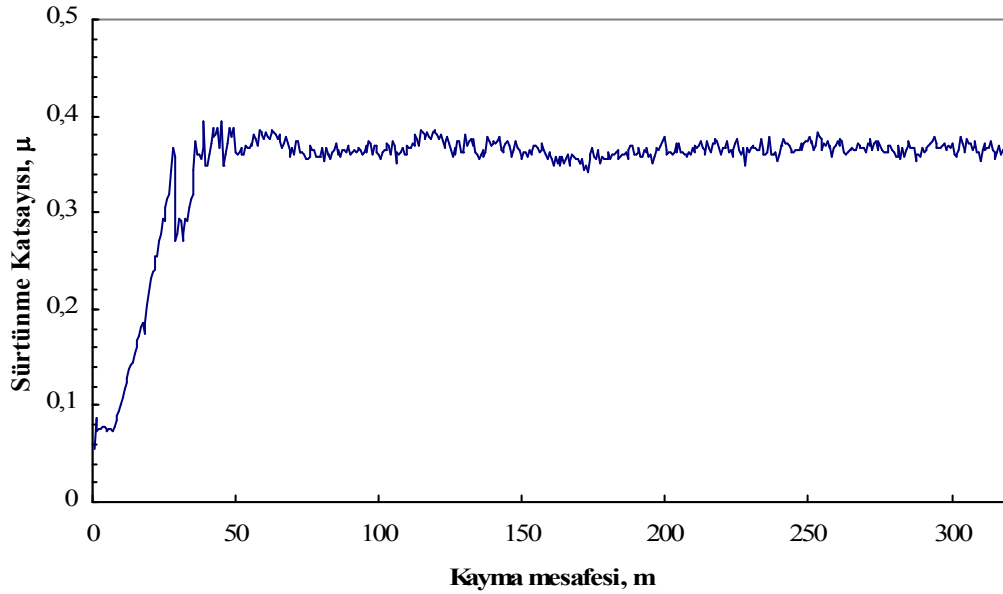
Şekil 5.39. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



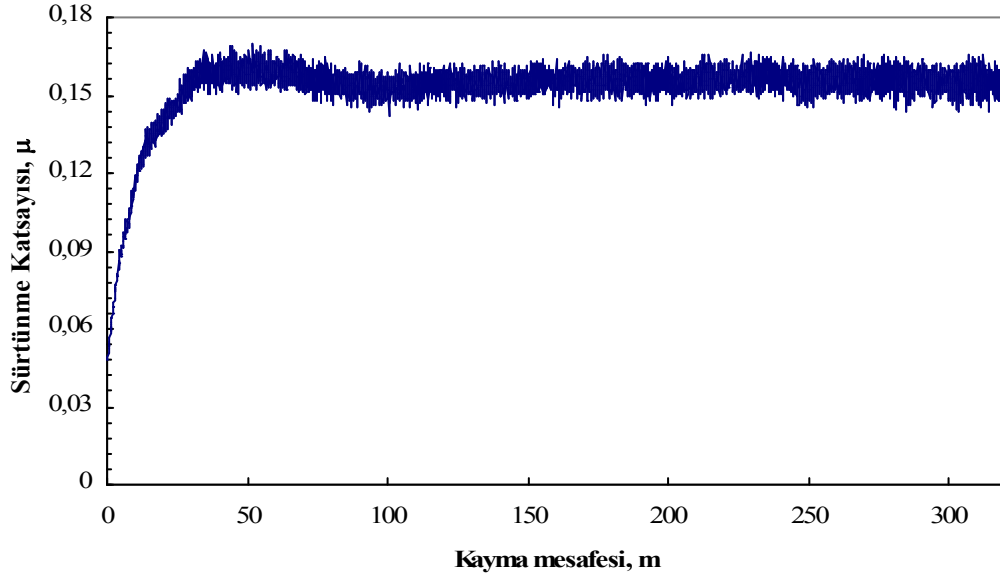
Şekil 5.40. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



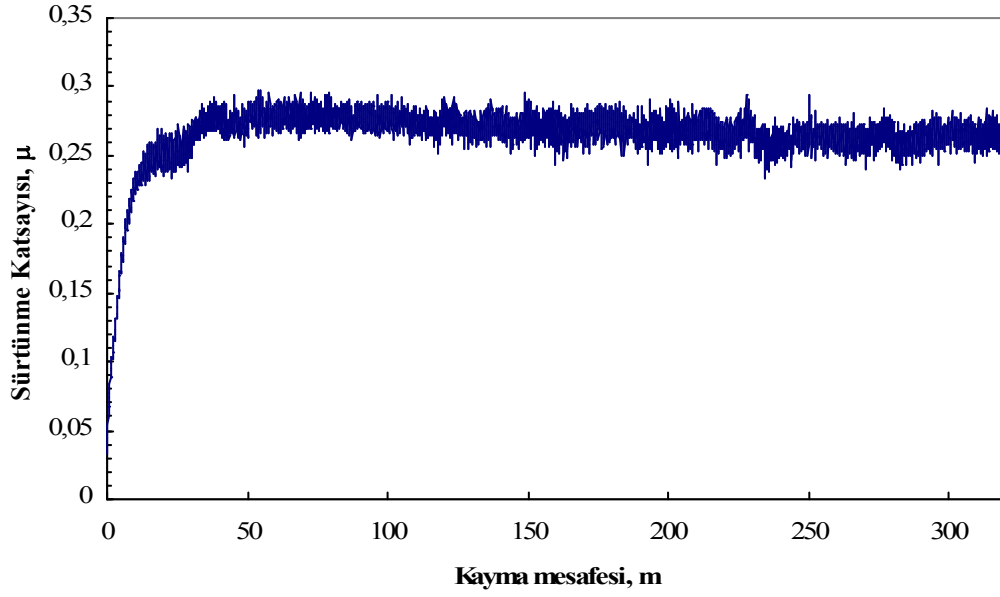
Şekil 5.41. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



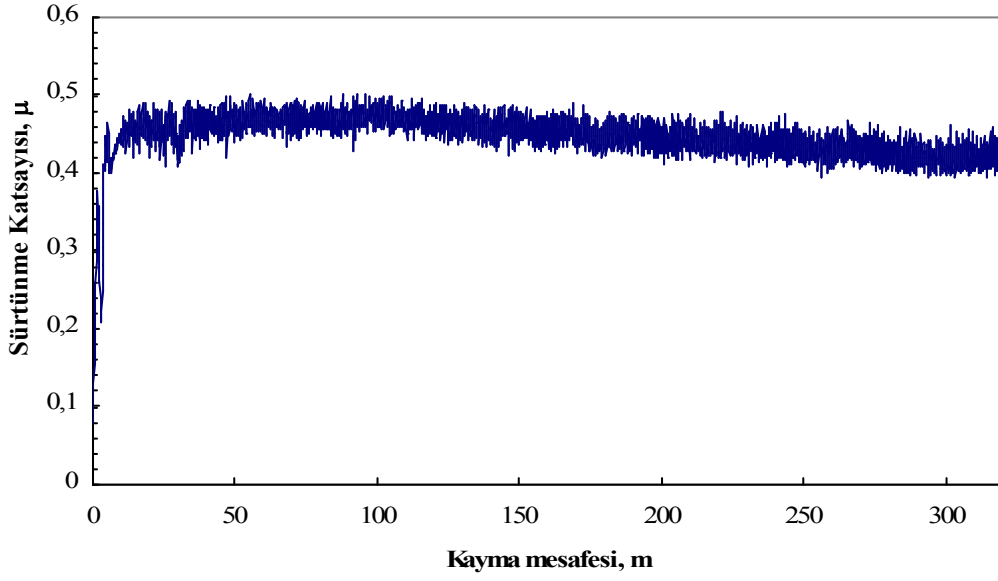
Şekil 5.42. Nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



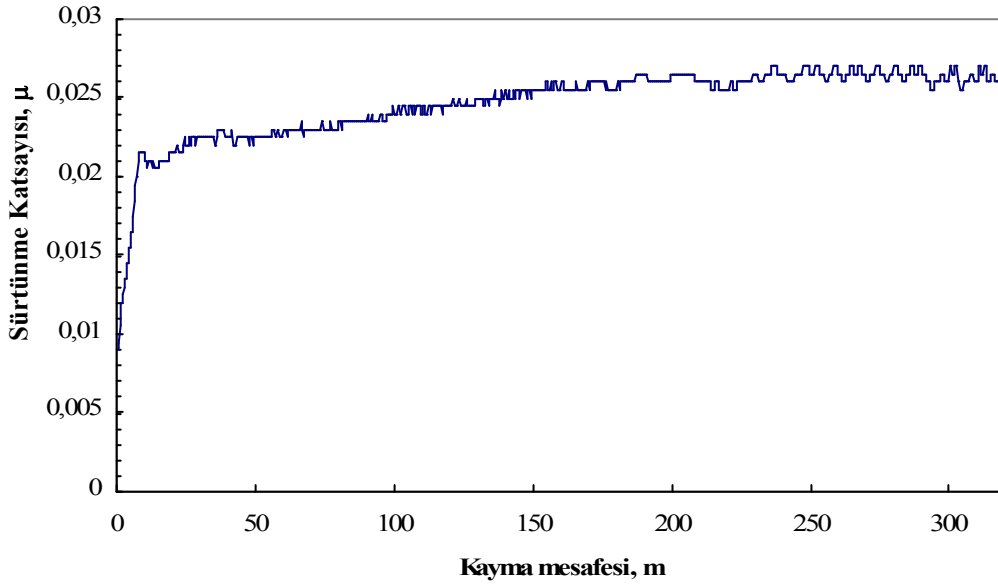
Şekil 5.43. 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı 0,1 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



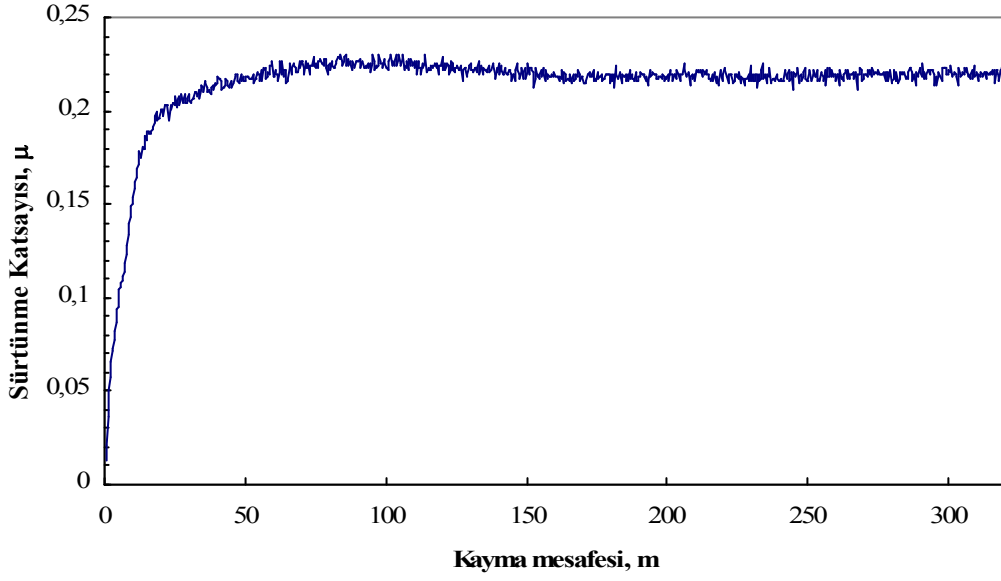
Şekil 5.44. 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı 0,1 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



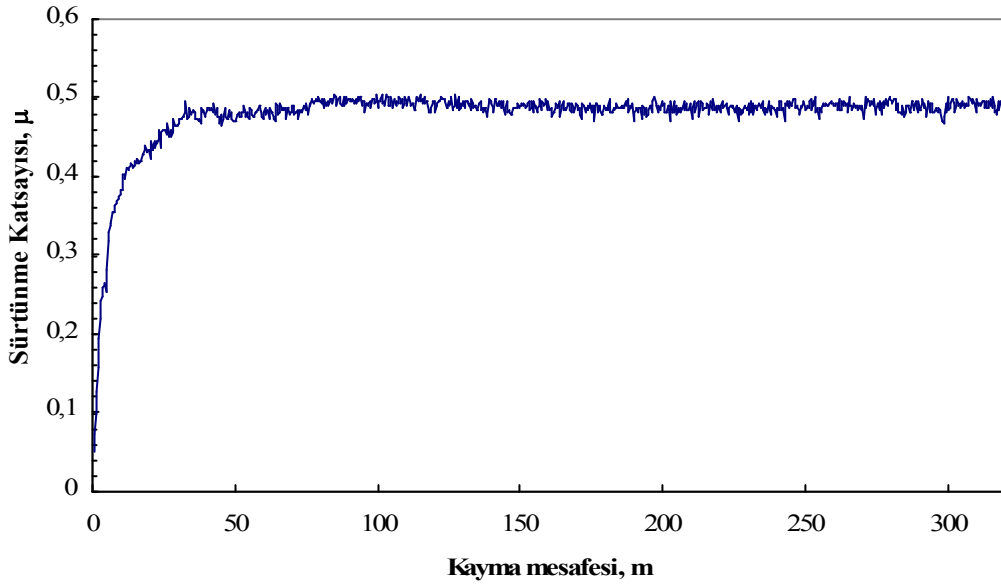
Şekil 5.45. 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitür bilyeye karşı, 0,1 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



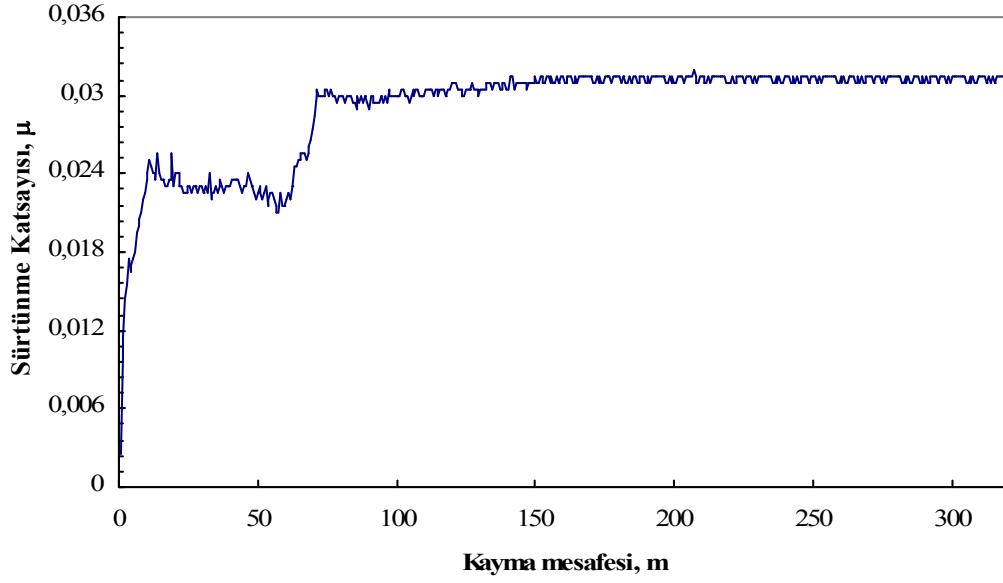
Şekil 5.46. 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



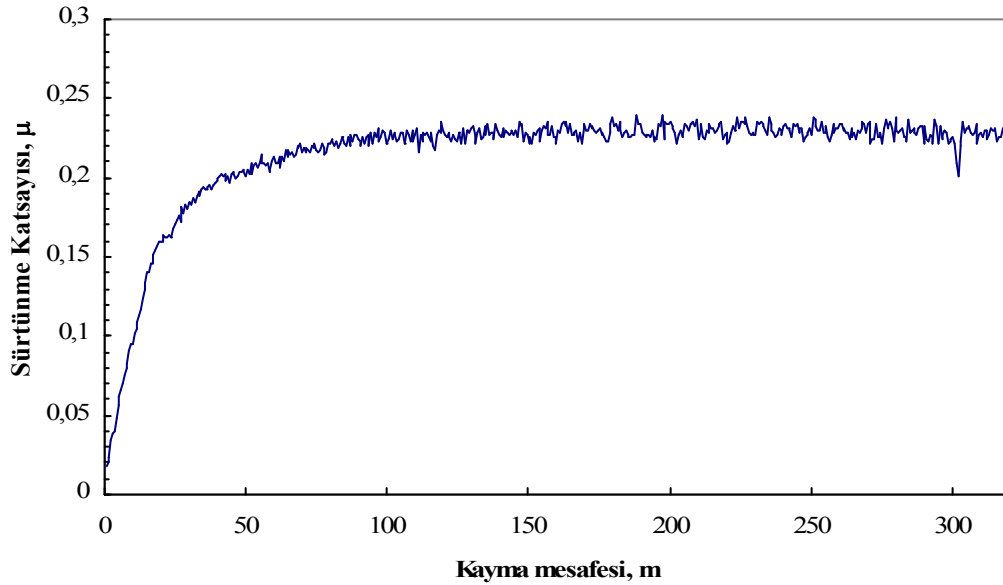
Şekil 5.47. 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



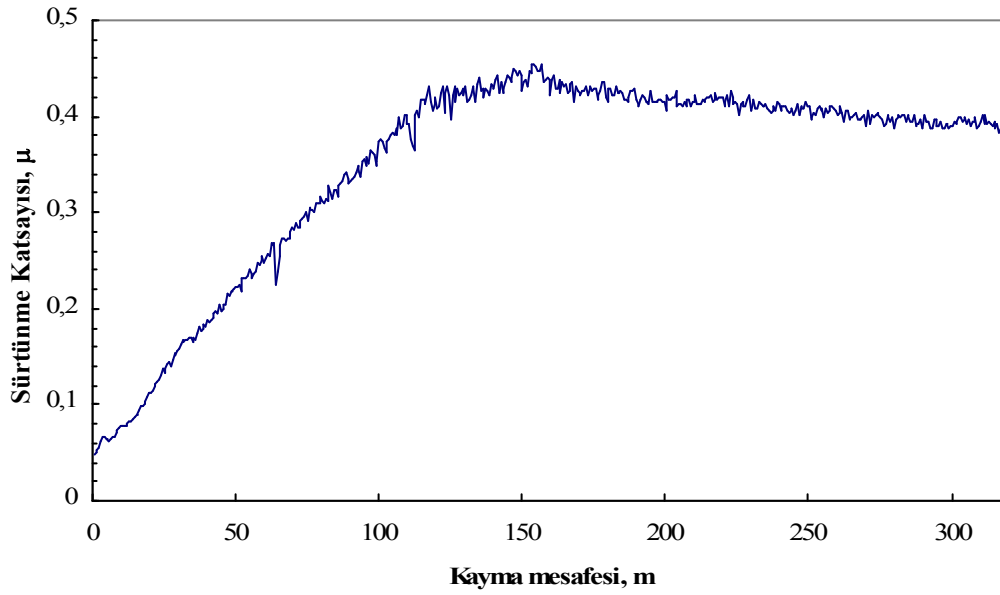
Şekil 5.48. 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,3 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



Şekil 5.49. 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 2,5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim



Şekil 5.50. 1000 °C' de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı, 0,5 m/s hız ve 5N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim

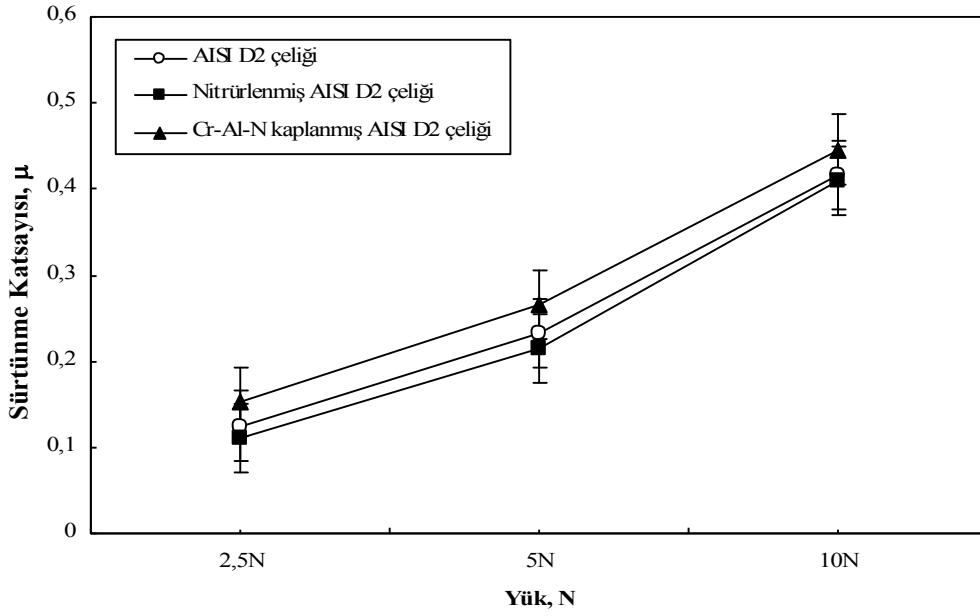


Şekil 5.51. 1000 °C’ de 2 saat süre ile Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin silisyum nitrür bilyeye karşı 0,5 m/s hız ve 10N yük altında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısındaki değişim

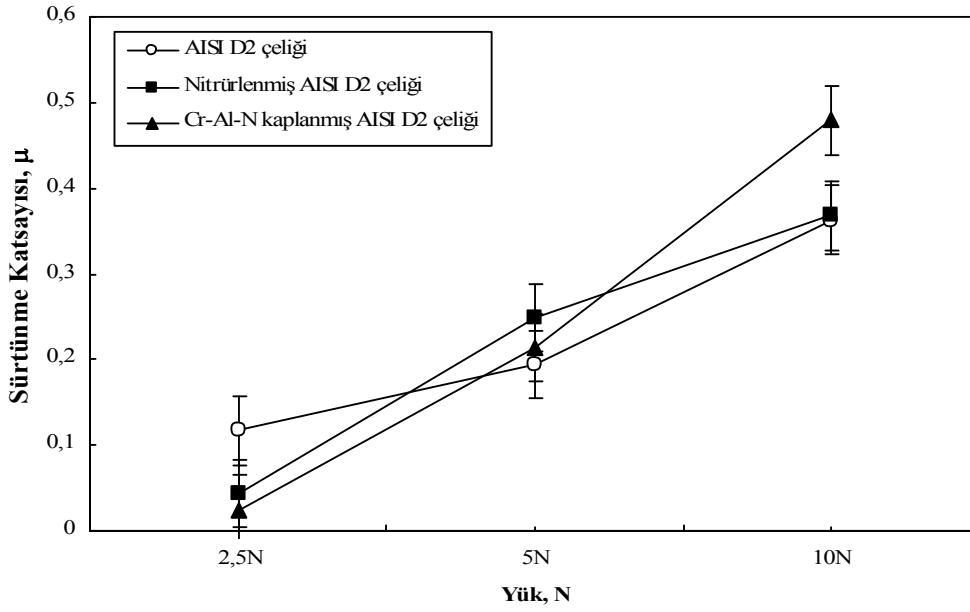
Farklı aşınma hızları ve yüklerinde yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri Tablo 5.3’de verilmektedir. Kaplanmamış, nitrürlenmiş, Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin 0.1, 0.3 ve 0.5 m/s hızlarda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimleri Şekil 5.52–5.54’te görülmektedir.

Tablo 5.3. Kaplanmamış, Nitrür kaplanmış ve 1000 °C’ de 2 saat süre Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin 0.1, 0.3 ve 0.5 m/s hızda, 320 m mesafede silisyum nitrür bilyeye karşı oluşan sürtünme katsayısı değerleri

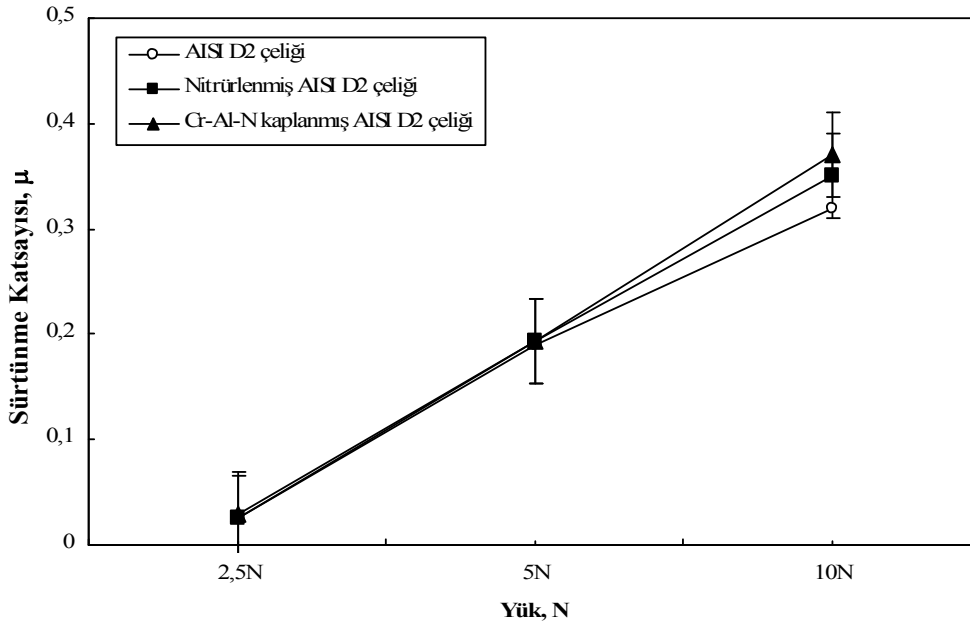
Hız (m/sn)	Yük (N)	NUMUNELER		
		AISI D2	Nitrürlenmiş AISI D2	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2
0,1	2,5	0,125±0,097	0,11±0,050	0,153±0,014
	5	0,233±0,112	0,214±0,051	0,265±0,110
	10	0,417±0,116	0,41±0,090	0,446±0,090
0,3	2,5	0,117±0,043	0,044±0,009	0,025±0,009
	5	0,194±0,036	0,249±0,021	0,214±0,022
	10	0,363±0,045	0,368±0,053	0,479±0,032
0,5	2,5	0,12±0,038	0,026±0,016	0,029±0,005
	5	0,19±0,047	0,198±0,038	0,223±0,042
	10	0,32±0,045	0,35±0,058	0,37±0,137



Şekil 5.52. Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin silisyum nitrür bilyeye karşı 320m mesafede ve 0,1 m/s hızda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi



Şekil 5.53. Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin silisyum nitrür bilyeye karşı 320m mesafede ve 0,3 m/s hızda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi



Şekil 5.54. Kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin silisyum nitür bilyeye karşı 320m mesafede ve 0,5 m/s hızda aşınma yüküne bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi

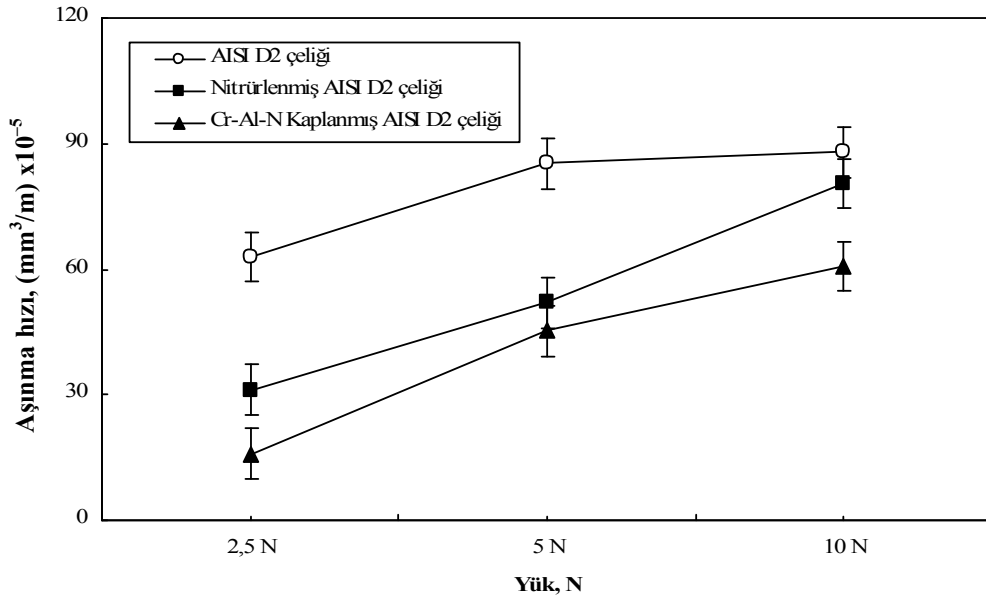
Aşınma deneyleri sonucunda hesaplanan aşınma hızlarındaki değişimler incelendiğinde AISI D2, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin silisyum nitür bilye ile aşındırılması sonucunda aşınma hızlarının uygulanan yük ve aşınma hızının artışına bağlı olarak arttığı görülmektedir (Şekil 5.55–5.57). Farklı hızlarda aşınma yüküne bağlı olarak AISI D2 çeliğinin, nitrülenmiş çeliğin ve Cr-Al-N kaplanmış çeliğin aşınma hızlarının değişimi sırasıyla Şekil 5.59, 5.60 ve 5.61’ de görülmektedir. AISI D2, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin aşınma hızı değerleri sırasıyla $50,117 \times 10^{-5}$ – $346,987 \times 10^{-5}$, $21,459 \times 10^{-5}$ – $207,87 \times 10^{-5}$, $9,038 \times 10^{-5}$ – $108,537 \times 10^{-5}$ arasında değişim göstermektedir. 0,1 m/sn aşınma hızında Cr-Al-N kaplanmış çelikte oluşan aşınma hızı değerleri AISI D2 çeliğinde belirlenen aşınma hızı değerlerinden 2,5, 5 ve 10N yükler için sırasıyla % 74,71, % 46,84 ve % 31,06 oranında daha düşük olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde 0,3 m/sn aşınma hızında Cr-Al-N kaplanmış çelikte oluşan aşınma hızı değerleri AISI D2 çeliğinde belirlenen aşınma hızı değerlerinden 2,5, 5 ve 10N yükler için sırasıyla % 81,97, % 5,37 ve % 57,71 oranında daha düşük olarak belirlenmiştir. 0,5 m/sn aşınma hızında ise Cr-Al-N kaplanmış çelikte oluşan aşınma hızı değerleri AISI D2 çeliğinde belirlenen aşınma hızı değerlerinden 2,5, 5 ve 10N yükler için sırasıyla % 70,19, % 49,18 ve % 72,60 oranında daha düşük olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.4. 320 m mesafede farklı hız ve yüklerde aşındırılan silisyum nitür bilye ve numunelerin aşınma izleri

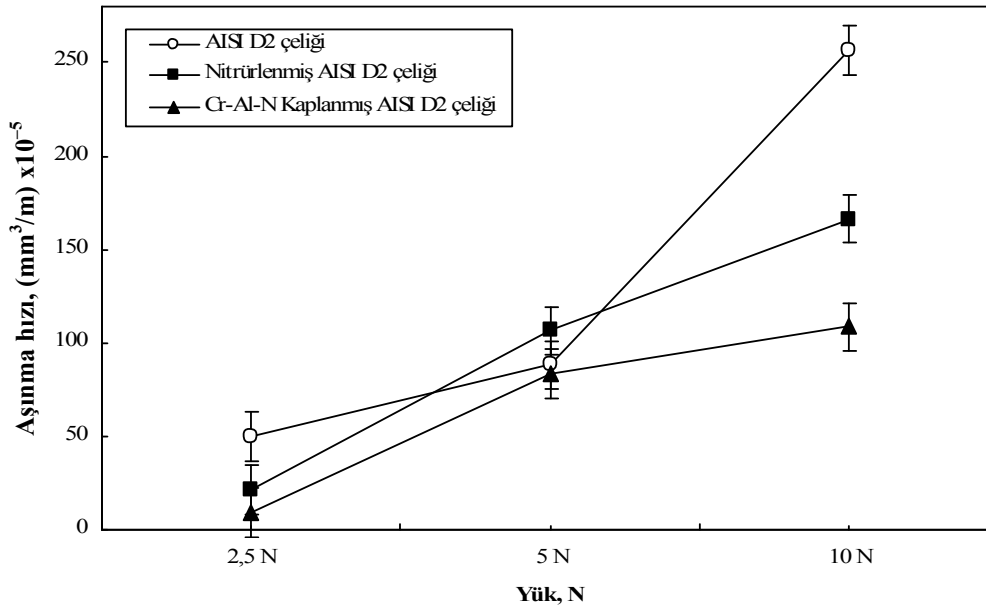
		Aşınma İzleri (μm)					
		Bilye (Si_3N_4)			Numune		
Hız (m/sn)	Malzeme	2,5N	5N	10N	2,5N	5N	10N
0,1	AISI D2	575,2	695,2	800,4	580,1	652,3	840,8
	Nitrürlenmiş AISI D2	515,3	610,1	615,2	622,6	722,4	853,4
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	535,1	579,8	675,1	481	681,4	751
0,3	AISI D2	630,2	709,9	839,8	614,9	742,3	1059
	Nitrürlenmiş AISI D2	240,5	625,3	588,9	476,6	812,7	749,3
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	245,3	585,2	724,6	357,3	749,3	817,7
0,5	AISI D2	600,3	699,7	848,9	612,2	877	910,5
	Nitrürlenmiş AISI D2	254,8	554,9	530,2	470	910,5	937,6
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	250,4	630,3	690,1	418,2	715,7	722,7

Tablo 5.5. 0,1 – 0,3 ve 0,5m/sn hızlarda, 320 m mesafede silisyum nitür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi

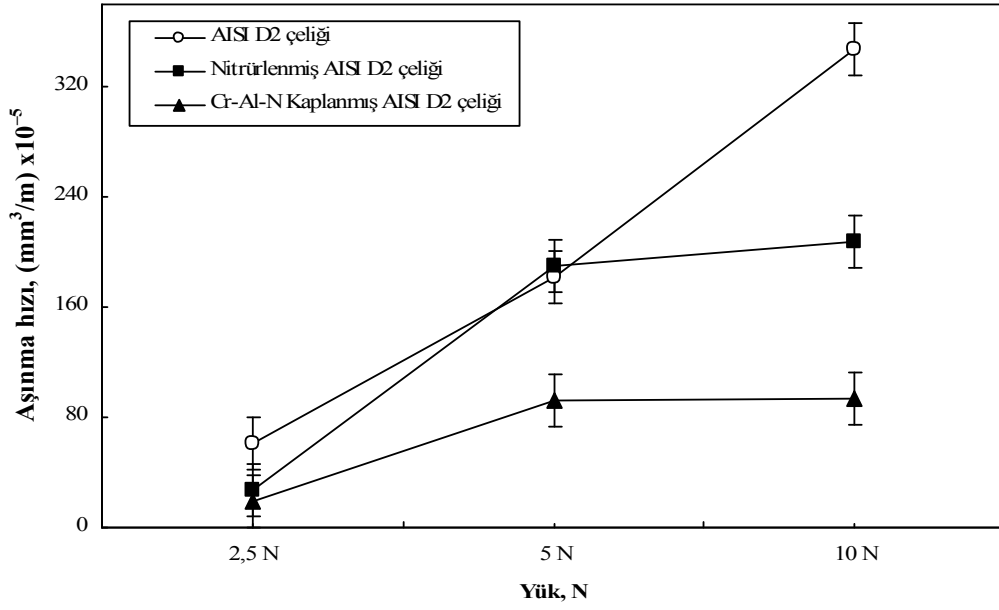
Aşınma hızı (mm^3/m) $\times 10^{-5}$				
Hız (m/sn)	Malzeme	Yük (N)		
		2,5	5	10
0,1	AISI D2	62,943	85,21	87,997
	Nitrürlenmiş AISI D2	31,215	52,034	80,48
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	15,921	45,297	60,663
0,3	AISI D2	50,117	88,218	256,647
	Nitrürlenmiş AISI D2	21,459	106,551	166,266
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	9,038	83,481	108,533
0,5	AISI D2	61,725	181,698	346,987
	Nitrürlenmiş AISI D2	26,484	190,329	207,87
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	18,402	92,342	93,081



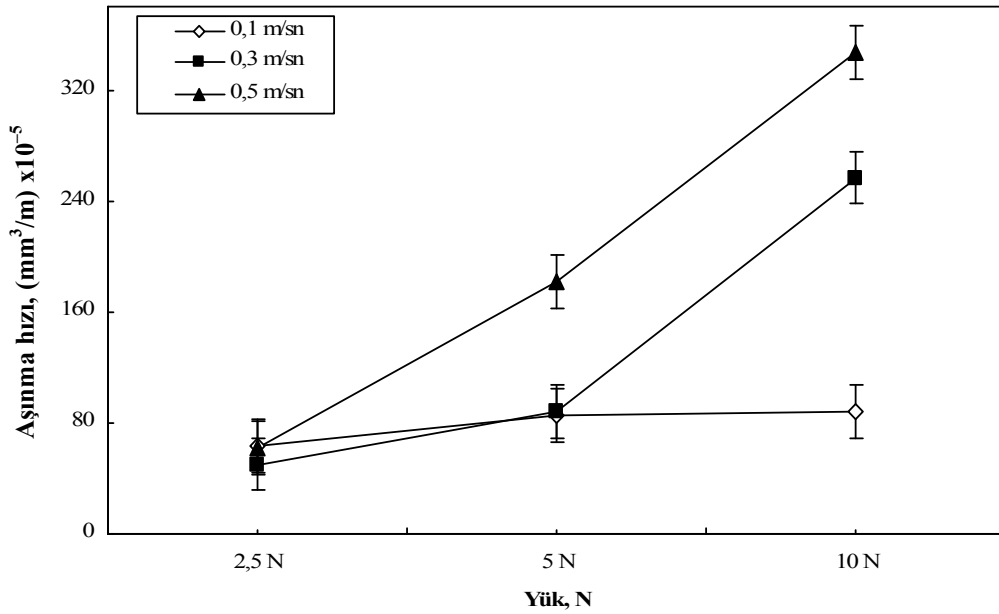
Şekil 5.55. 0,1 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitürür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



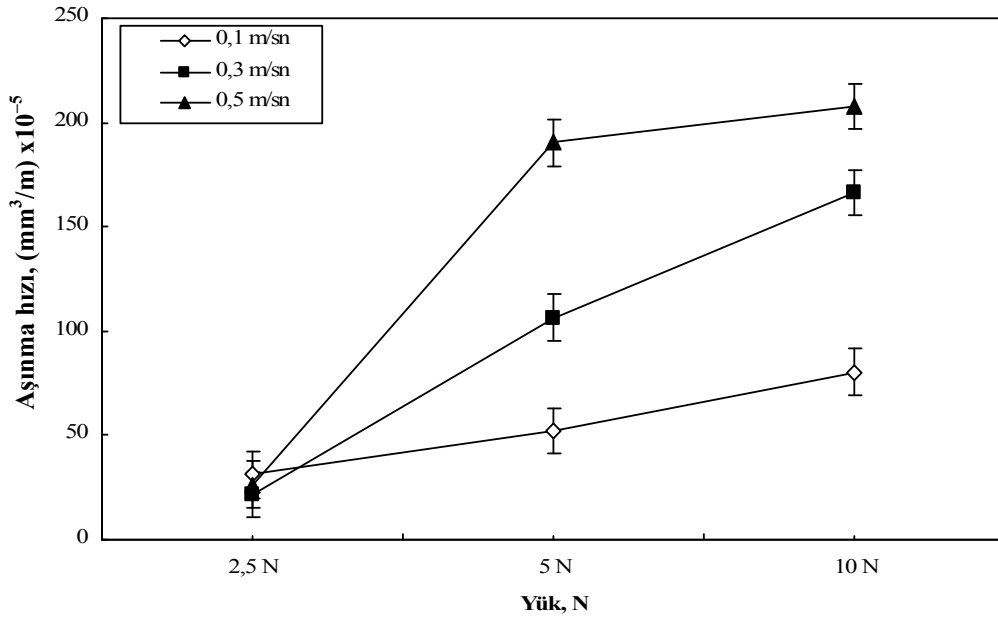
Şekil 5.56. 0,3 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitürür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



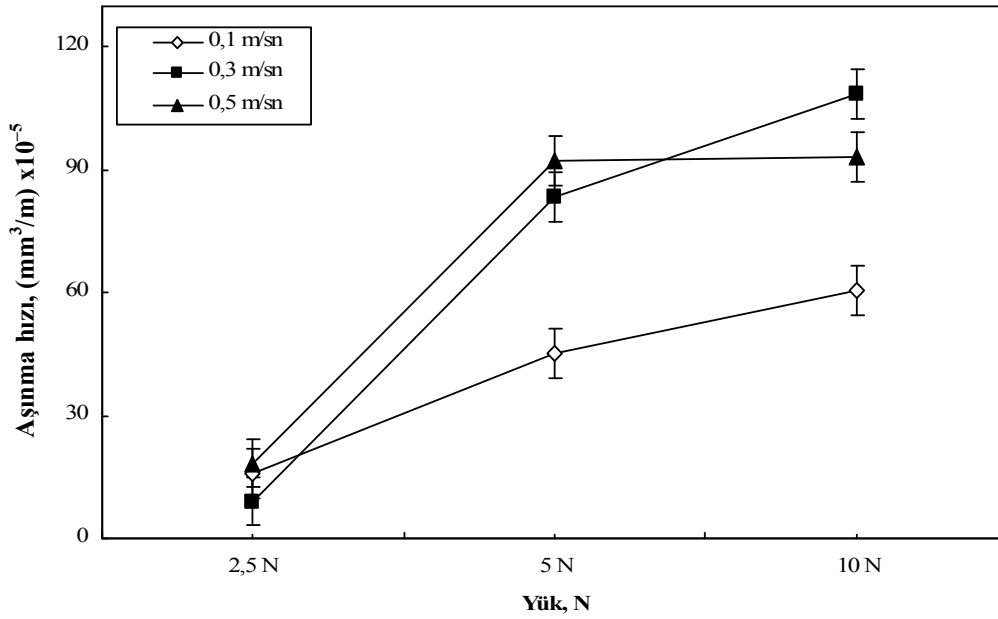
Şekil 5.57. 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



Şekil 5.58. 0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan AISI D2 çeliğinin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



Şekil 5.59. 0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



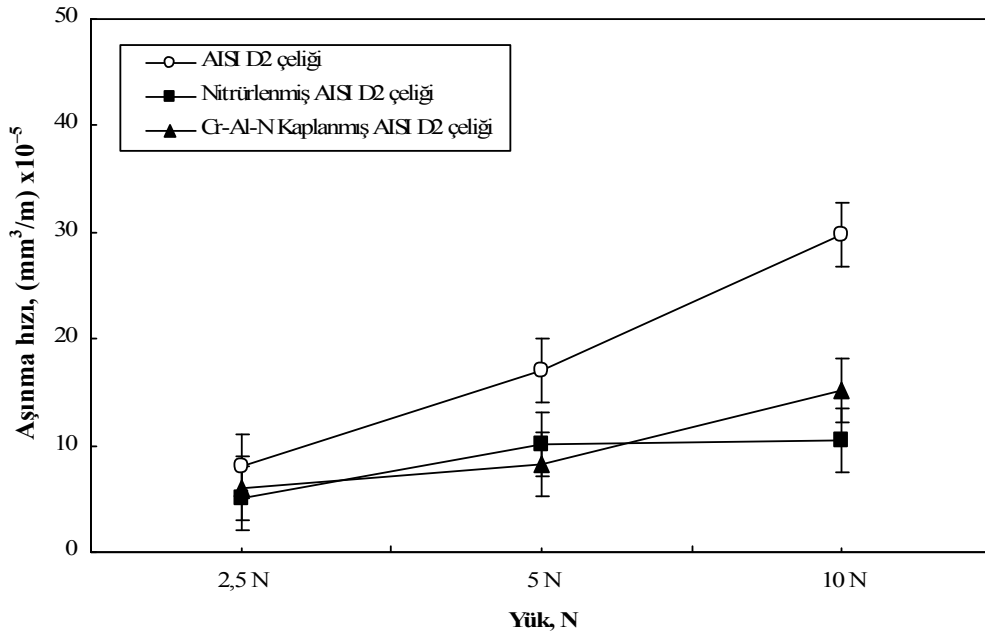
Şekil 5.60. 0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede silisyum nitrür bilye ile aşındırılan Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi

Yapılan aşınma deneyleri neticesinde aşınma hızlarındaki değişimler incelendiğinde, Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin silisyum nitrür bilye ile aşındırılması sonucunda bilyede meydana gelen aşınma hızı değerlerinin, uygulanan yüke bağlı olarak arttığı

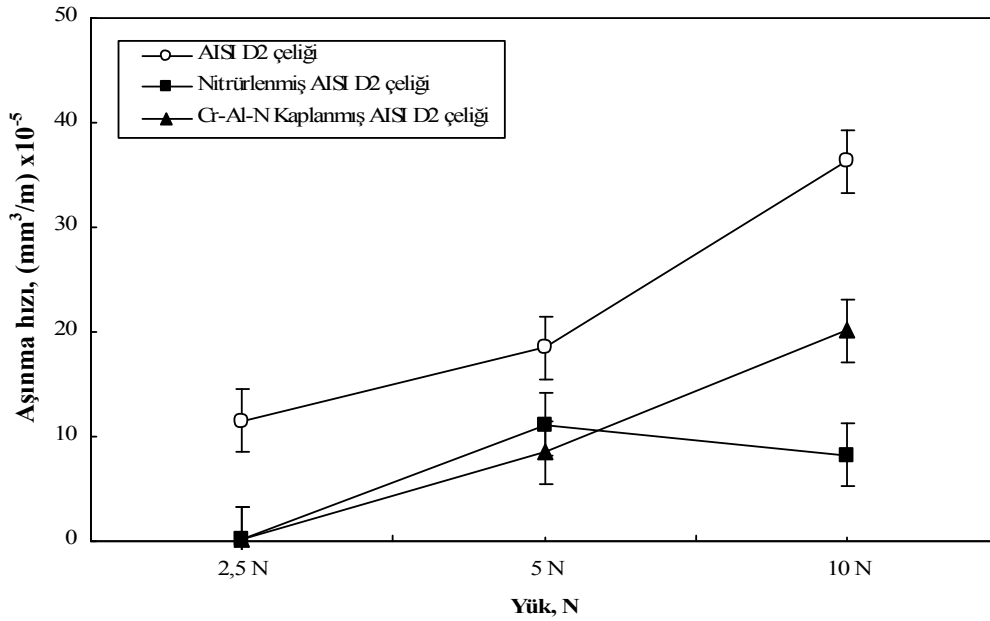
görülmektedir (Şekil 5.61–5.63). Farklı hızlarda aşınma yüküne bağlı olarak AISI D2 çeliğinin, nitrürlenmiş çeliğin ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerine karşı aşındırılan silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının değişimi sırasıyla Şekil 5.64, 5.65 ve 5.66’ da görülmektedir. Farklı hız ve yüklerde silisyum nitrür bilyenin Cr-Al-N kaplanmış çelik karşısında aşınma hızının kaplanmamış çeliğe nazaran yaklaşık 2 kat azaldığı hatta yüksek hızlarda bu azalmanın daha yüksek oranda olduğu belirlenmiştir. Aşınma hızı ve yüküne bağlı olarak kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı aşındırılan silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızı değerleri sırasıyla $7,965 \times 10^{-5}$ – $38,276 \times 10^{-5}$, $0,242 \times 10^{-5}$ – $11,118 \times 10^{-5}$, $0,263 \times 10^{-5}$ – $20,13 \times 10^{-5}$ arasında değişim göstermektedir.

Tablo 5.6. 0,1 – 0,3 ve 0,5m/sn hızlarda, 320 m mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı aşındırılan silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi

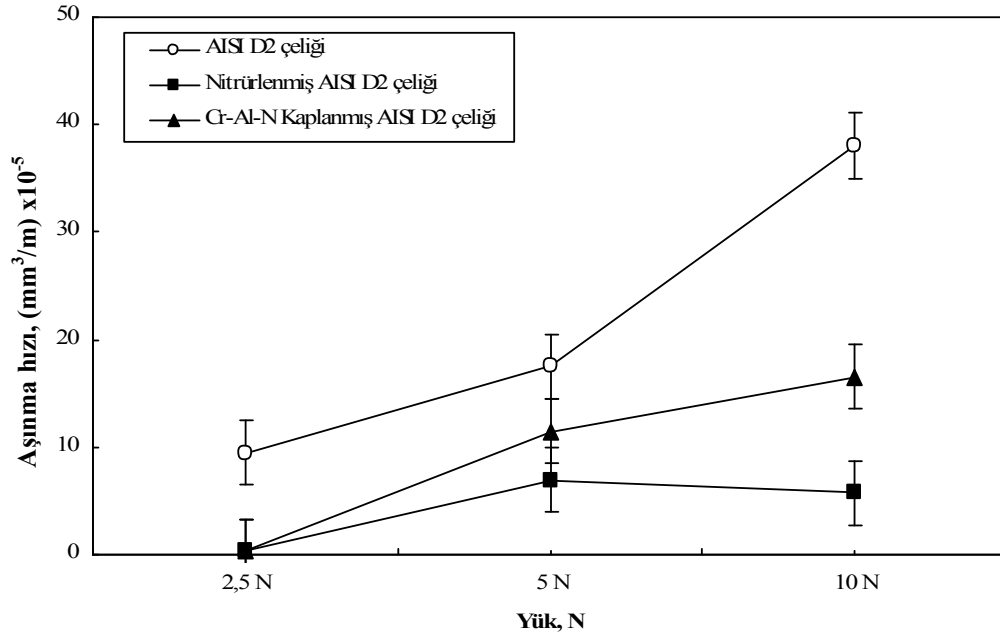
Aşınma hızı ($\text{mm}^3/\text{m}) \times 10^{-5}$				
Hız (m/sn)	Malzeme	Yük (N)		
		2,5	5	10
0,1	AISI D2	7,965	16,99	29,844
	Nitrürlenmiş AISI D2	5,125	10,088	10,423
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	5,969	8,245	15,126
0,3	AISI D2	11,478	18,515	36,276
	Nitrürlenmiş AISI D2	0,242	11,118	8,245
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	0,263	8,533	20,13
0,5	AISI D2	9,443	17,494	38,034
	Nitrürlenmiş AISI D2	0,308	6,913	5,749
	Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2	0,285	11,478	16,516



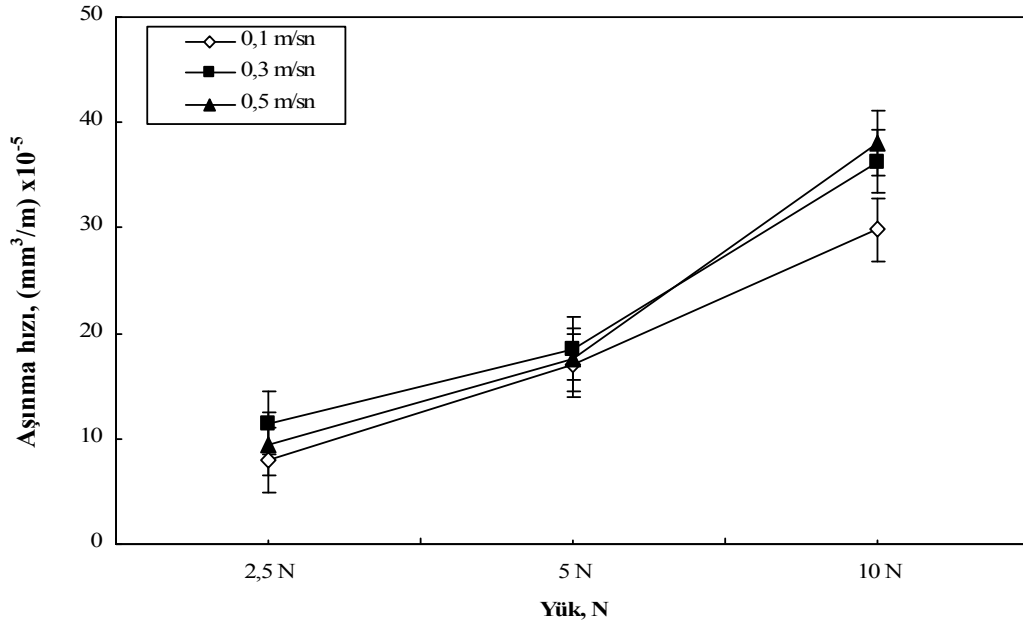
Şekil 5.61. 0,1 m/sn hızda, 320 metre mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı silisyum nitürer bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



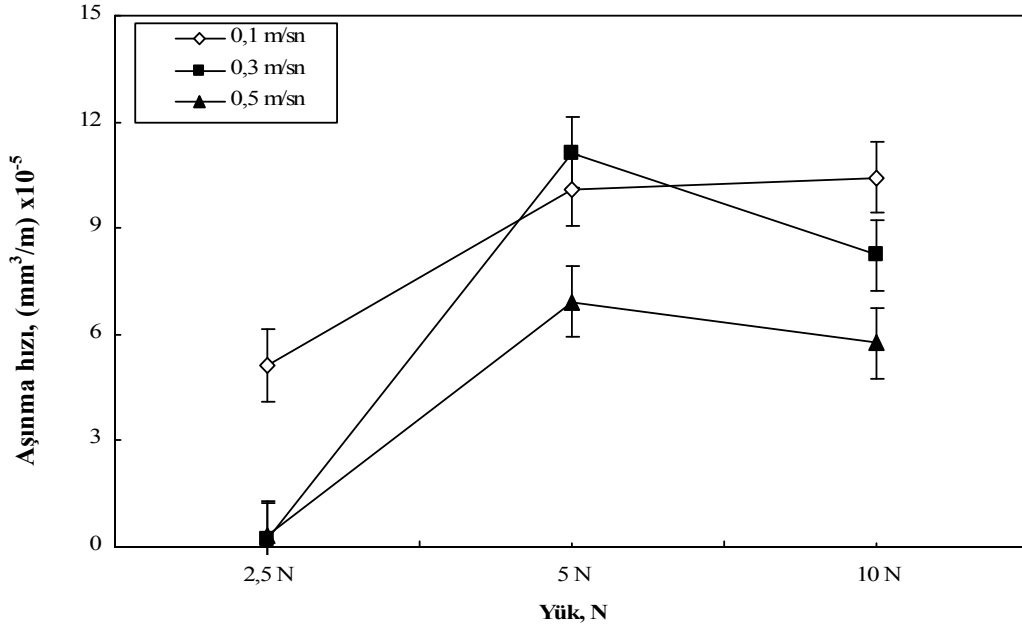
Şekil 5.62. 0,3 m/sn hızda, 320 metre mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı silisyum nitürer bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



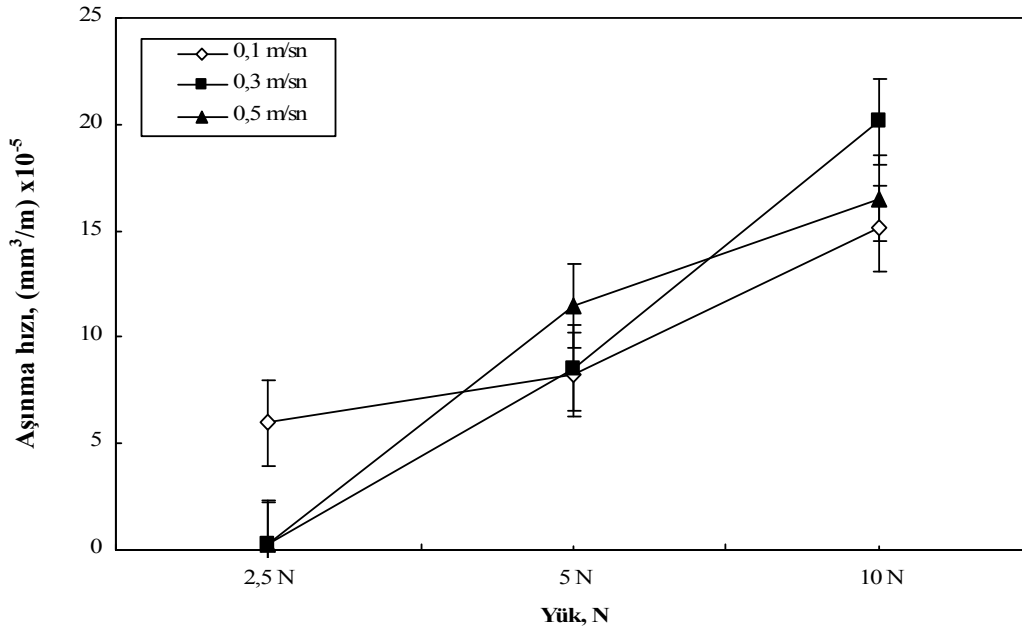
Şekil 5.63. 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



Şekil 5.64. 0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede AISI D2 çeliğine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



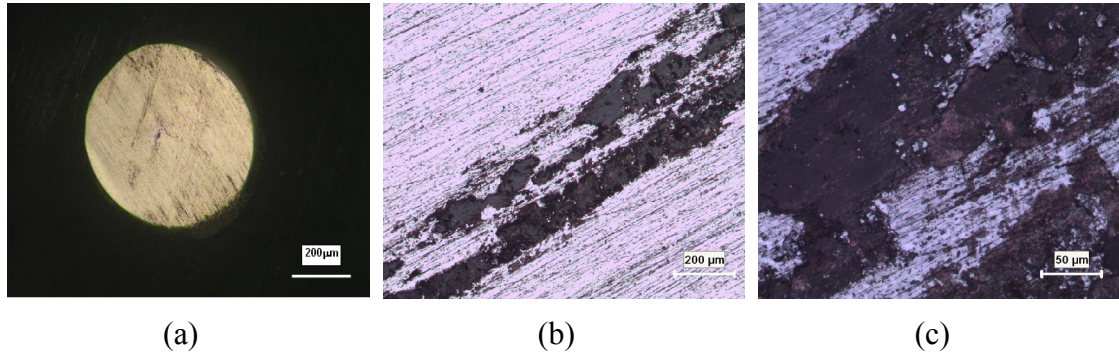
Şekil 5.65. 0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede nitrülenmiş AISI D2 çeliğine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi



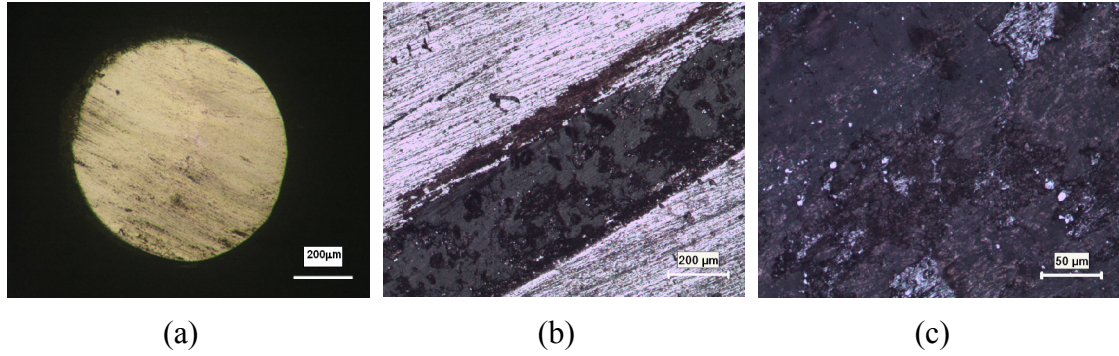
Şekil 5.66. 0,1 – 0,3 ve 0,5 m/sn hızda, 320 metre mesafede Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğine karşı silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızlarının uygulanan yüke bağlı olarak değişimi

Kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin silisyum nitrür bilye karşısında 320 m mesafede, 2,5, 5 ve 10N yükler altında, 0,1- 0,3 ve 0,5m/sn hızlarında, gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda çeliklerde ve bilyelerde oluşan aşınma izleri Şekil 5.67- 5.93' de gösterilmektedir. Farklı hız ve yüklerde yapılan aşınma deneylerinde hem bilye hem de kaplanmamış, nitrülenmiş

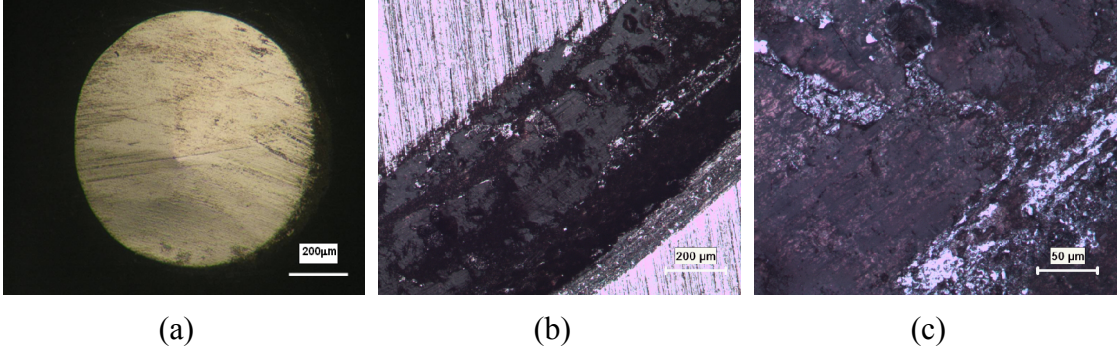
ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerde oluşan aşınma izi kalınlıklarının artan yük ve hızla birlikte arttığı görülmektedir. Özellikle kaplanmamış çeliklerde ve aşındırıcı bilyede oluşan izlerin abrazif karakterde olduğu belirlenmiştir. Bu izlerin derinlikleri yük ve hızın artışı ile artmaktadır. Buna karşılık nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerde oluşan izler bilyeden kopan partiküllerin kaplanmış çelik üzerine yapışmasından dolayı adhezif karakterde olup yük ve hız artışı ile yapışma artmaktadır. Aşınma sırasında bilyede ise daha çok aşınma gözlenmiş ve abrazif karakterde olduğu belirlenmiştir.



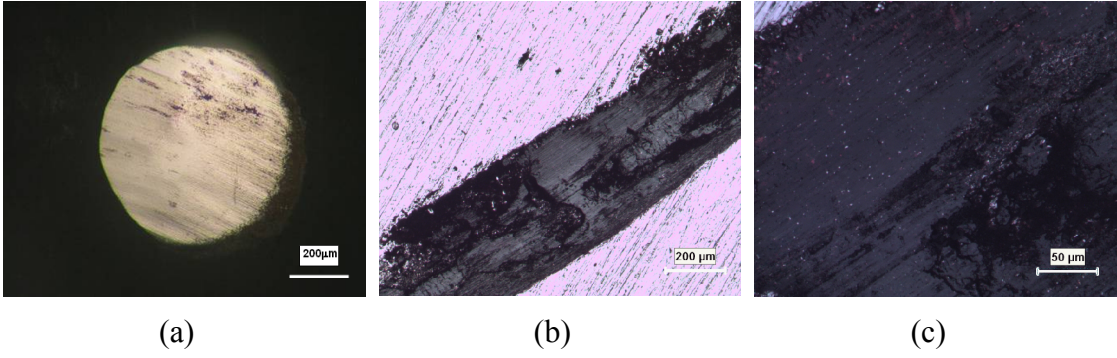
Şekil 5.67. 0,1m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



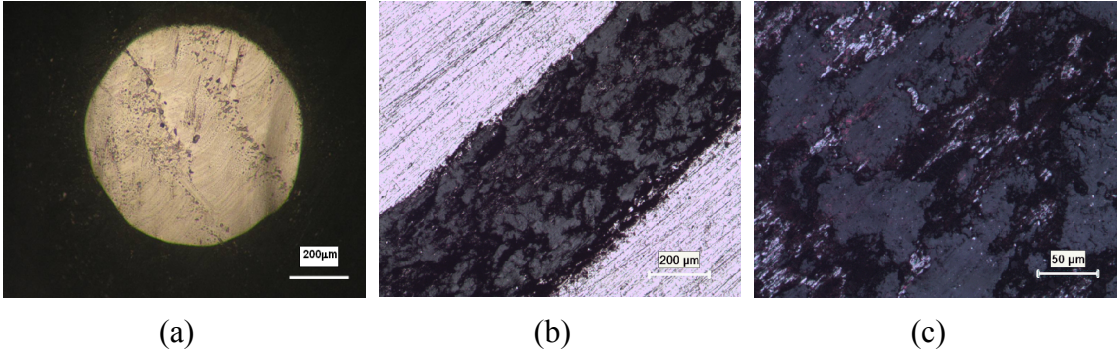
Şekil 5.68. 0,1m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



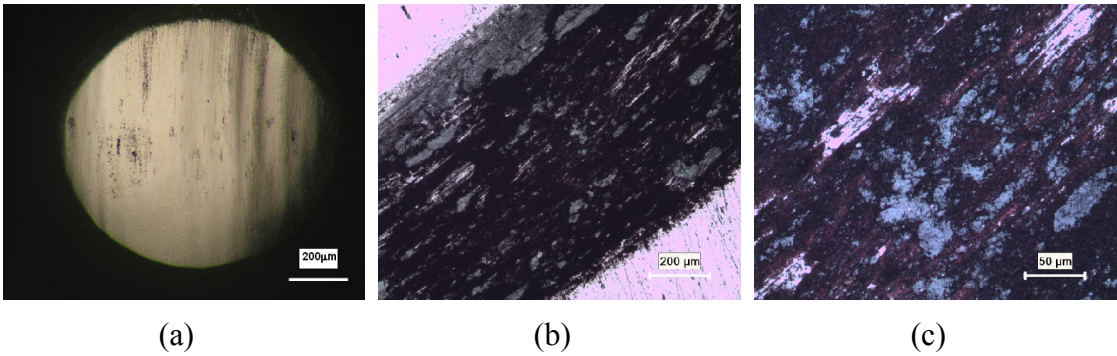
Şekil 5.69. 0,1m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



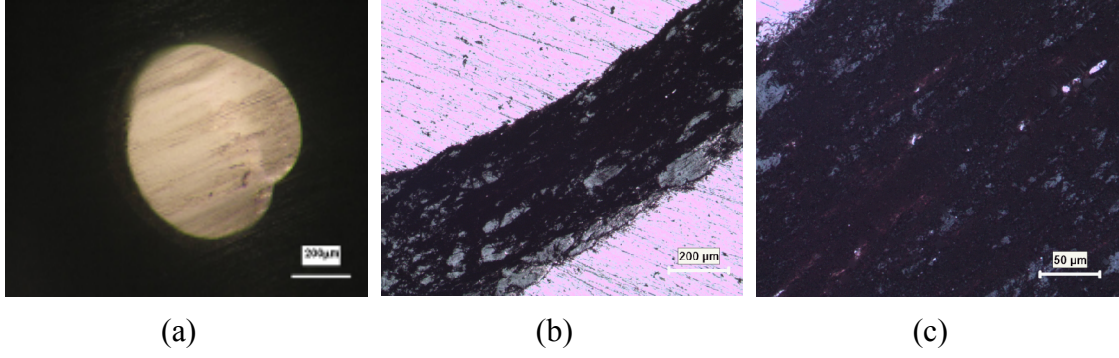
Şekil 5.70. 0,3m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



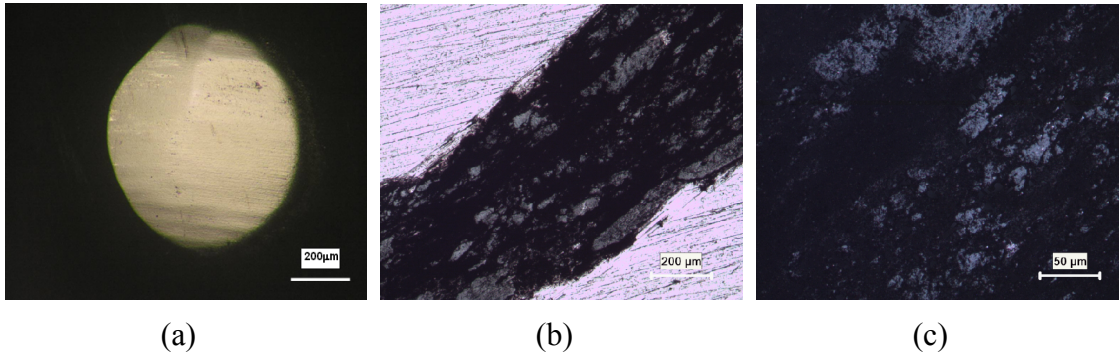
Şekil 5.71. 0,3m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



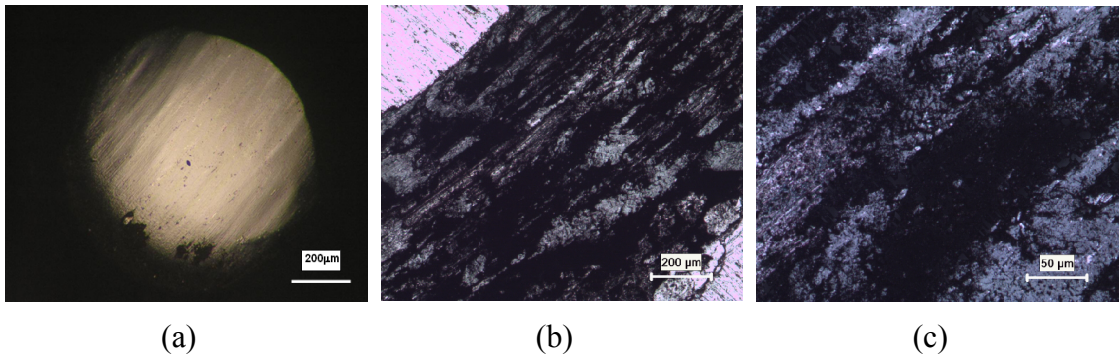
Şekil 5.72. 0,3m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



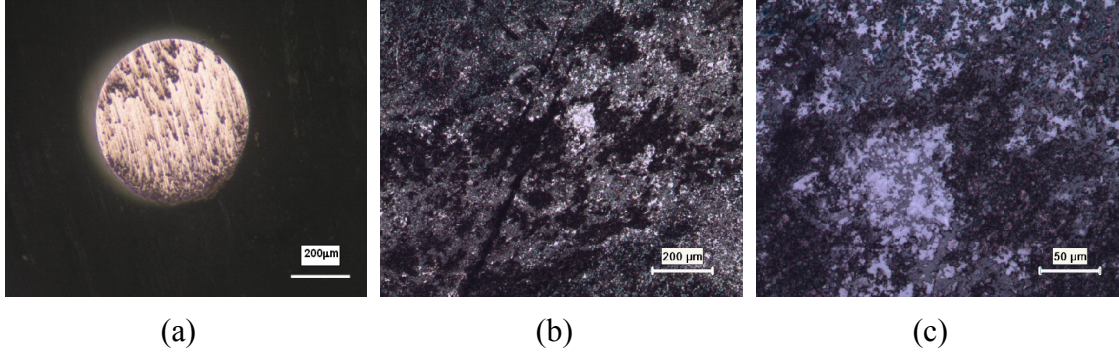
Şekil 5.73. 0,5m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



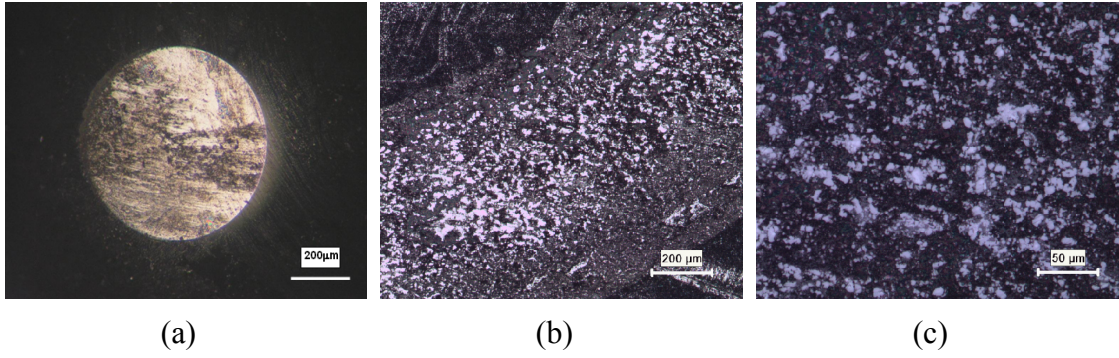
Şekil 5.74. 0,5m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



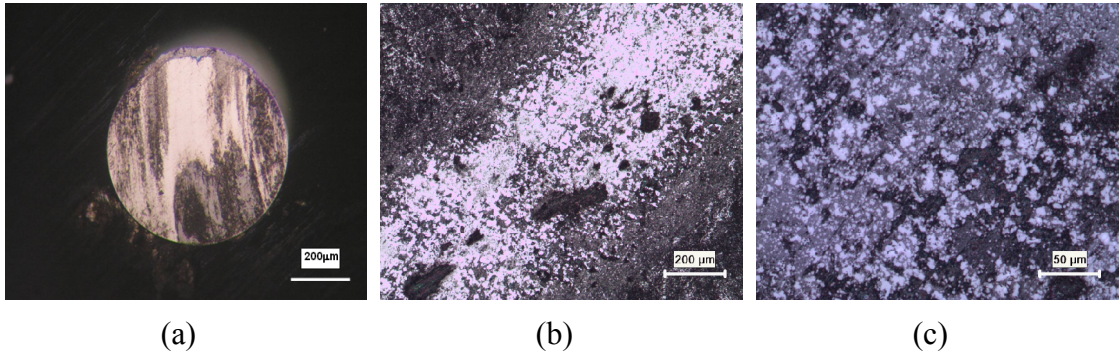
Şekil 5.75. 0,5m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) kaplanmamış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



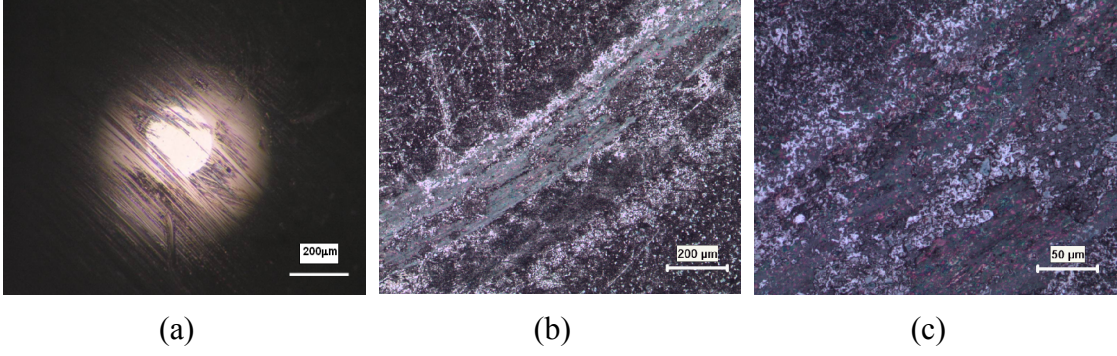
Şekil 5.76. 0,1m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



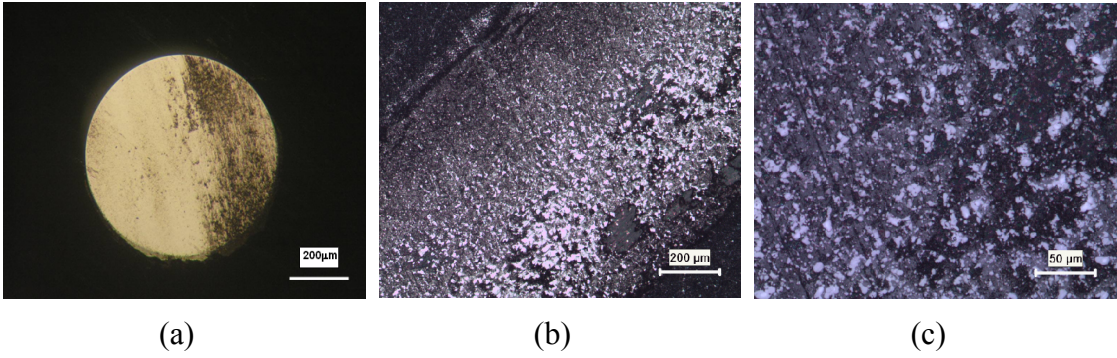
Şekil 5.77. 0,1m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



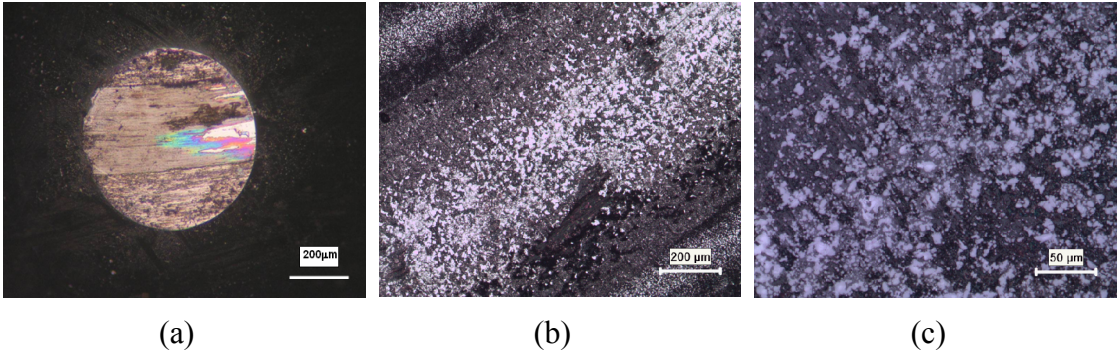
Şekil 5.78. 0,1m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



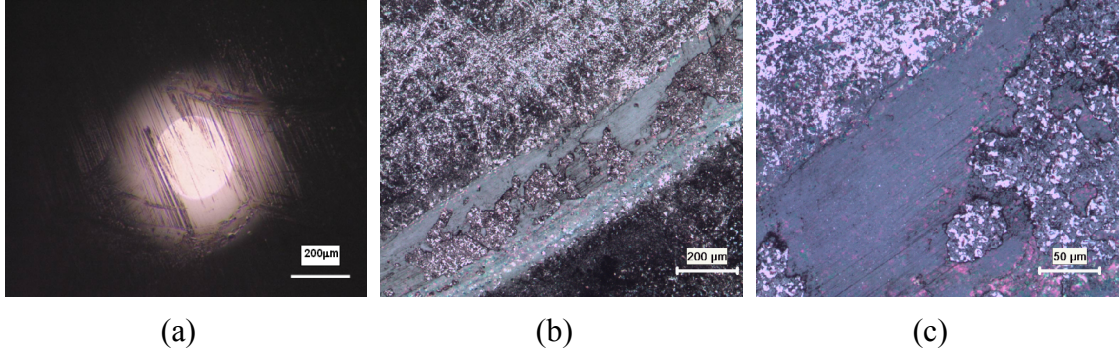
Şekil 5.79. 0,3m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



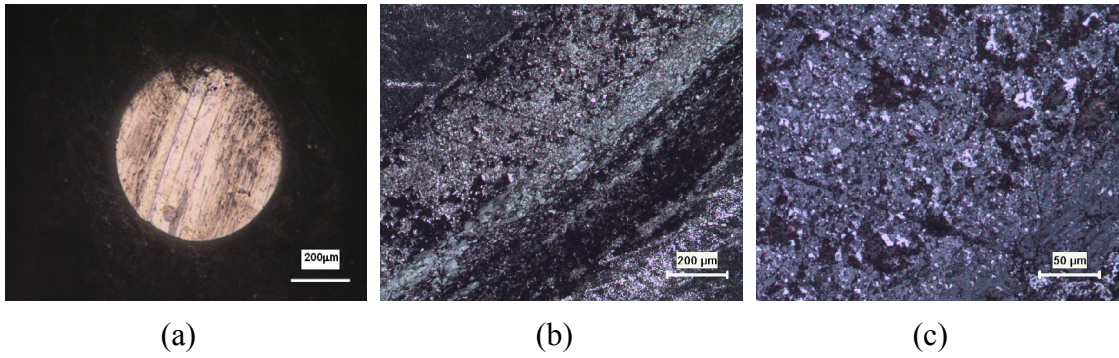
Şekil 5.80. 0,3m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



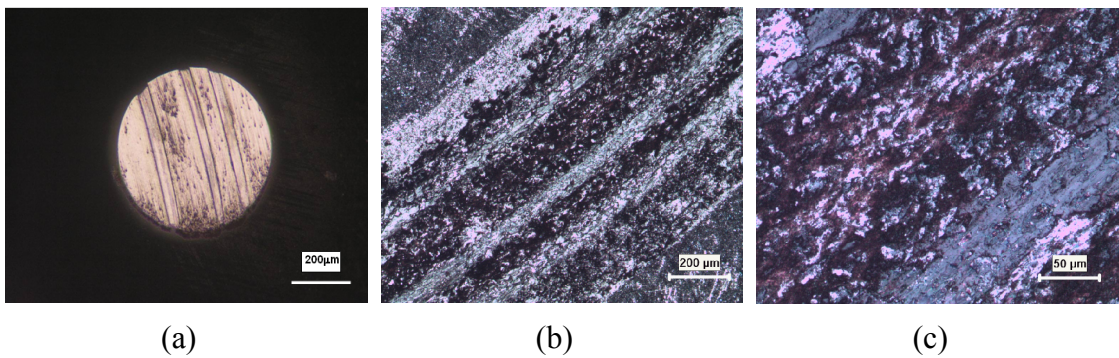
Şekil 5.81. 0,3m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



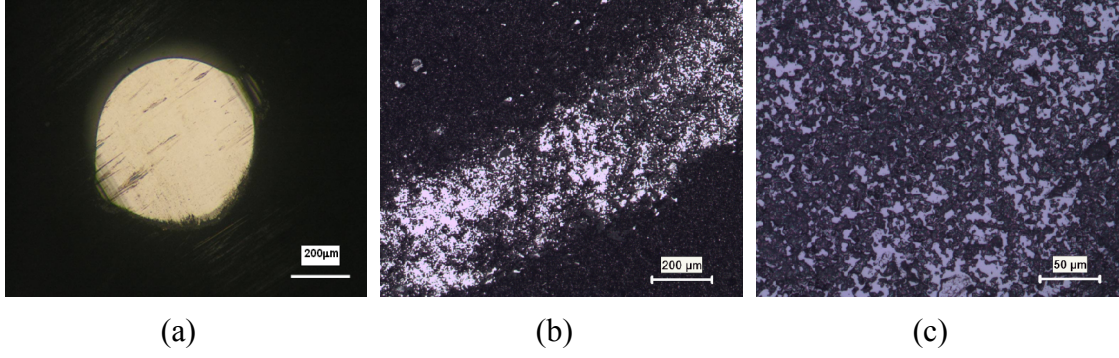
Şekil 5.82. 0,5m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



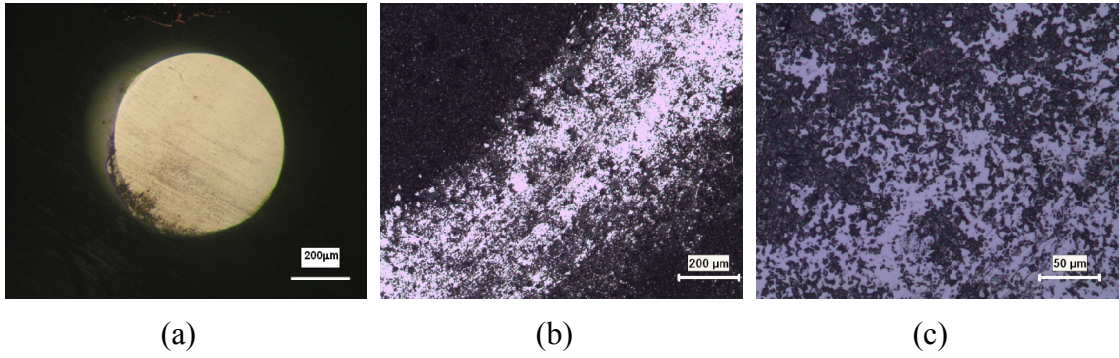
Şekil 5.83. 0,5m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



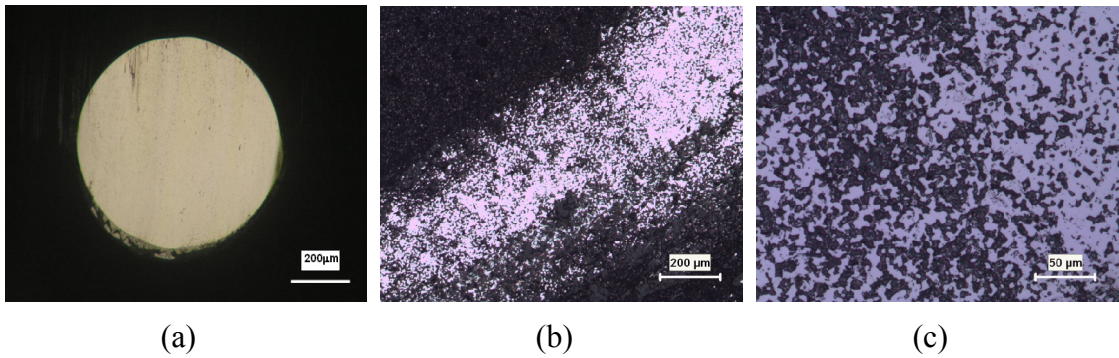
Şekil 5.84. 0,5m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



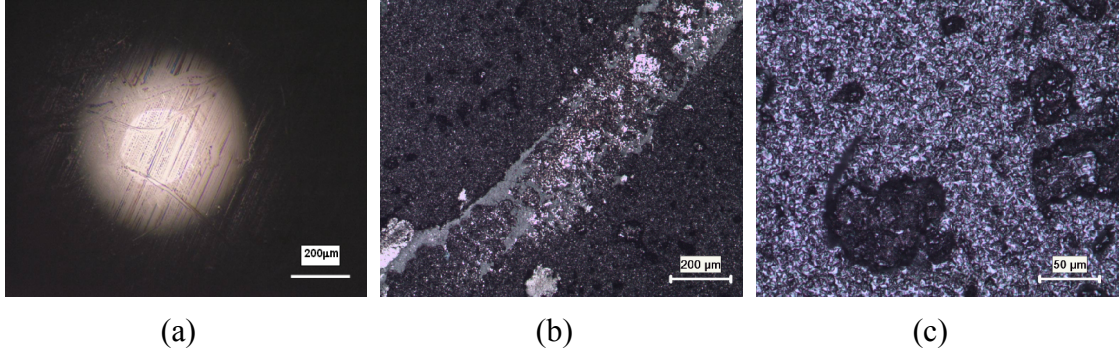
Şekil 5.85. 0,1m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



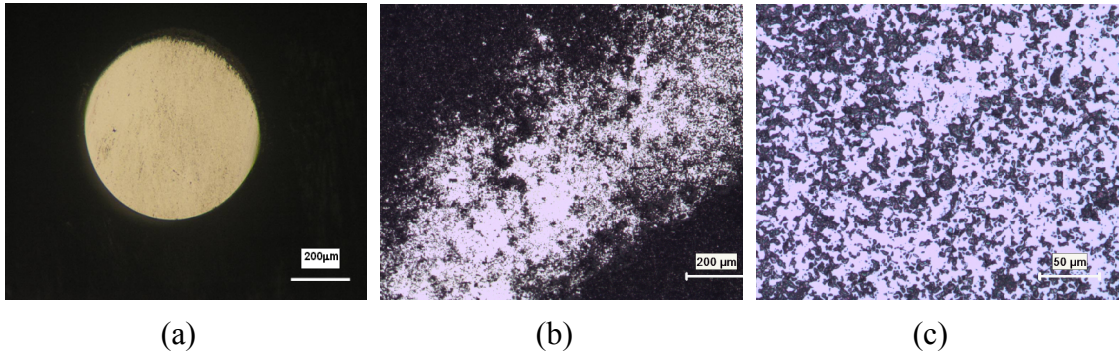
Şekil 5.86. 0,1m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



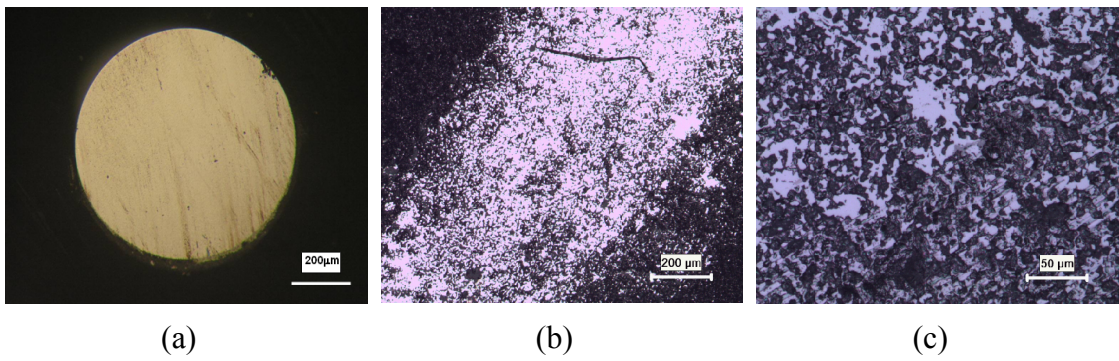
Şekil 5.87. 0,1m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



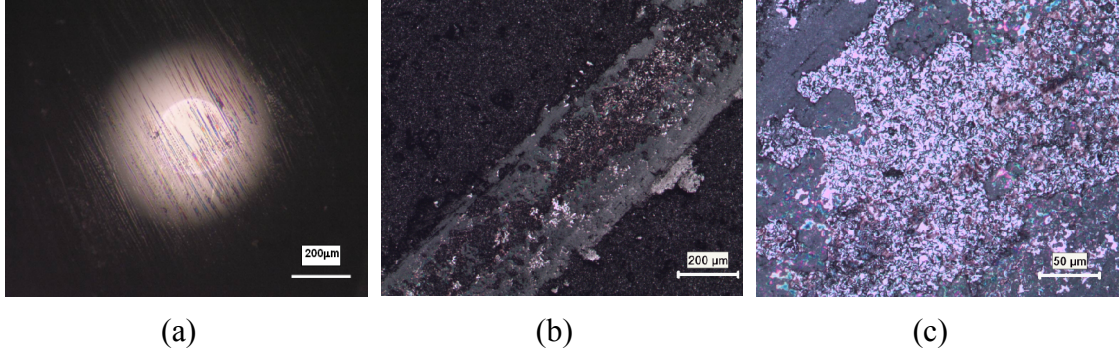
Şekil 5.88. 0,3m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



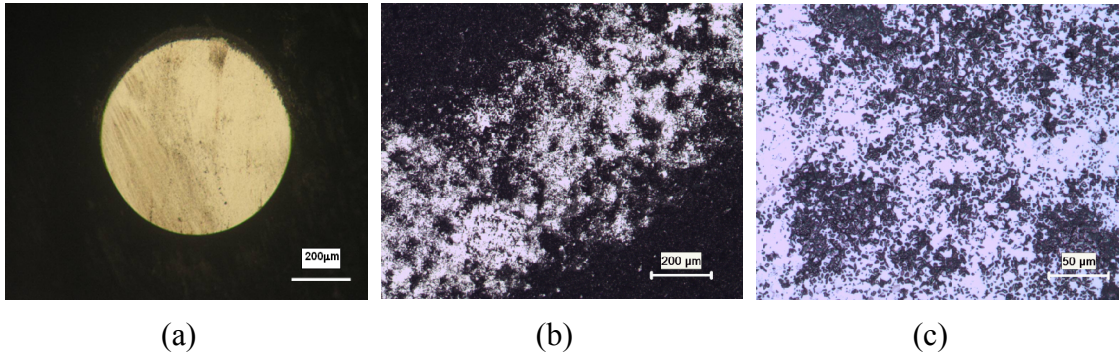
Şekil 5.89. 0,3m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



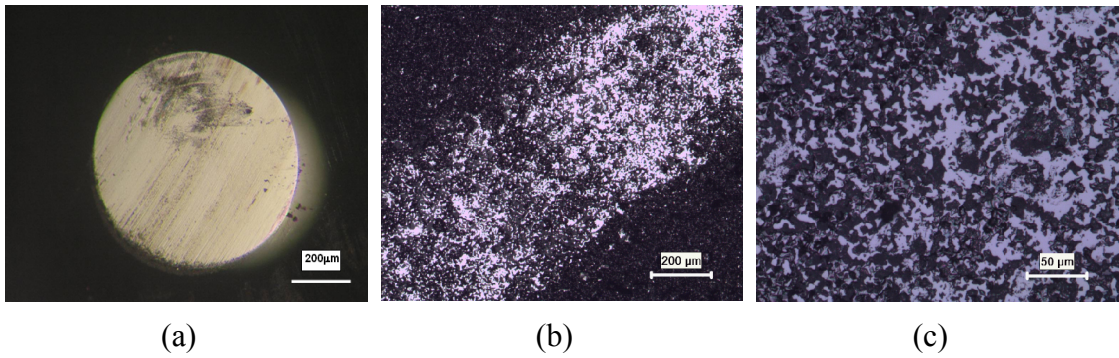
Şekil 5.90. 0,3m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



Şekil 5.91. 0,5m/s hızda ve 2,5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



Şekil 5.92. 0,5m/s hızda ve 5N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri



Şekil 5.93. 0,5m/s hızda ve 10N yük altında gerçekleştiren aşınma deneyi sonucunda (a) silisyum nitrür bilyenin, (b) ve (c) Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin mikroyapı görüntüleri

5.7. Korozyon Özellikleri

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen korozyon deneyleri Gamry marka potansiyostat-galvanostat cihazı ile yapılmıştır. Cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak ta grafit kullanılmıştır. Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin sadece 2,269 cm² 'lik alanı korozyona uğratılmış, diğer kısımları izole edilmiştir. Korozyon ortamı olarak teknik derecede saflık ve konsantrasyon içeren 0.5M NaCl, H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 5.96 ve 0,23' tür. Korozyon deneyleri sonrası akım (i), potansiyel (E) eğrileri (Tafel) çizilmiş ve polarizasyon direnç eğrilerinden yararlanılarak korozyon davranışları, ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden Nyquist eğrileri çıkarılarak korozyon akımı (I_{kor}), Korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akımı (I_{kor}), korozyon hızı değerleri Tablo 5,6'da verilmiştir. Korozyon hızı değerlerinin ortama bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Korozyon direnci her iki ortam için de en yüksek Cr-Al-N kaplanmış çelikte görülmüştür. NaCl ortamında kaplama işlemi korozyon direncinde yaklaşık 3 kat, H₂SO₄ ortamında ise 700 kat artışa yol açmıştır. Tablo 5.6' da da görüldüğü üzere NaCl ortamında kaplanmamış, nitrürlenmiş çelik ve Cr-Al-N kaplanmış çeliğin korozyon hızları sırasıyla 540x10⁻³, 1,219 ve 192,19x10⁻³ mpy'dir.

Tablo 5.7. Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin korozyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akımı (I_{kor}), korozyon hızı değerleri

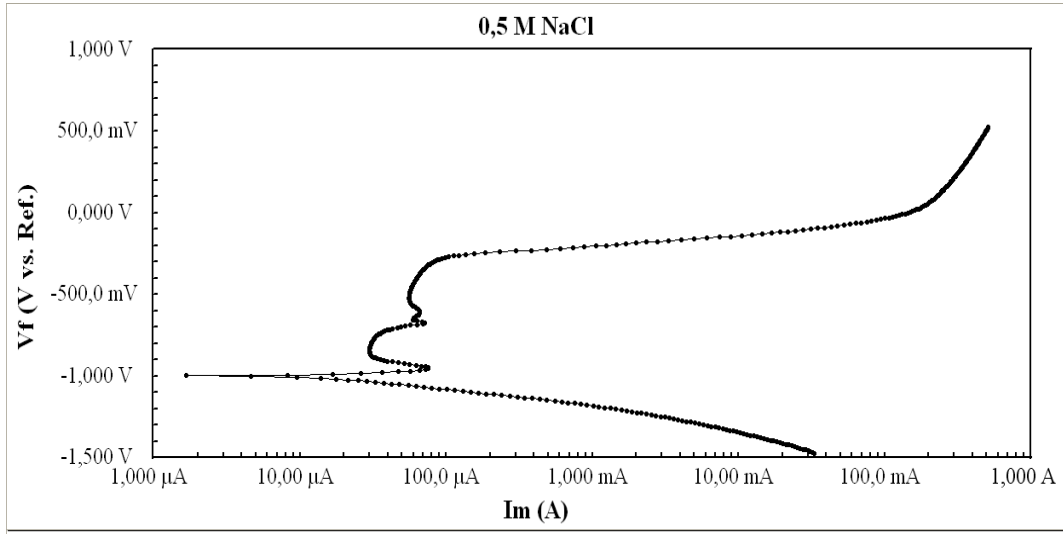
Numuneler	Korozyon Ortamı	E _{kor} (mV)	I _{kor} (µA)	Korozyon Hızı (mpy)
AISI D2 Çeliği	NaCl	-1000	47,36	540x10 ⁻³
	H ₂ SO ₄	-565,1	848,5x10 ³	9,684x10 ³
Nitrürlenmiş AISI D2 çeliği	NaCl	-978,4	26,04	1,219
	H ₂ SO ₄	-547,7	10,74x10 ³	502,61
Cr-Al-N Kaplanmış AISI D2 çeliği	NaCl	-508,7	8,58	192,19x10 ⁻³
	H ₂ SO ₄	-489	648,3	14,52

Potansiyel ile akım yoğunluğunun logaritması arasındaki bağıntının gösterildiği Tafel eğrilerinden korozyon deneyi sırasında oluşan katodik ve anodik reaksiyonlar hakkında bilgi edinmenin yanı sıra korozyon hızının hesaplanmasında gerekli olan Tafel sabiti, korozyon akımı, korozyon potansiyeli değerleri elde edilir. Bu eğrilerden anodik ve katodik reaksiyon eğrilerini çizilen lineer teğetlerin kesiştiği noktadaki akım ve potansiyel değerleri sırasıyla korozyon akımını (I_{kor}) ve korozyon potansiyelini (E_{kor}) verir. Bu eğrilerden elde edilen E_{kor} değerinin sıfıra yakınlığı malzemenin korozyona direncinin yüksek olduğunun göstergesidir. Aynı şekilde korozyon akımı değerinin düşmesi korozyon direncinin yüksek olduğunu gösterir [42].

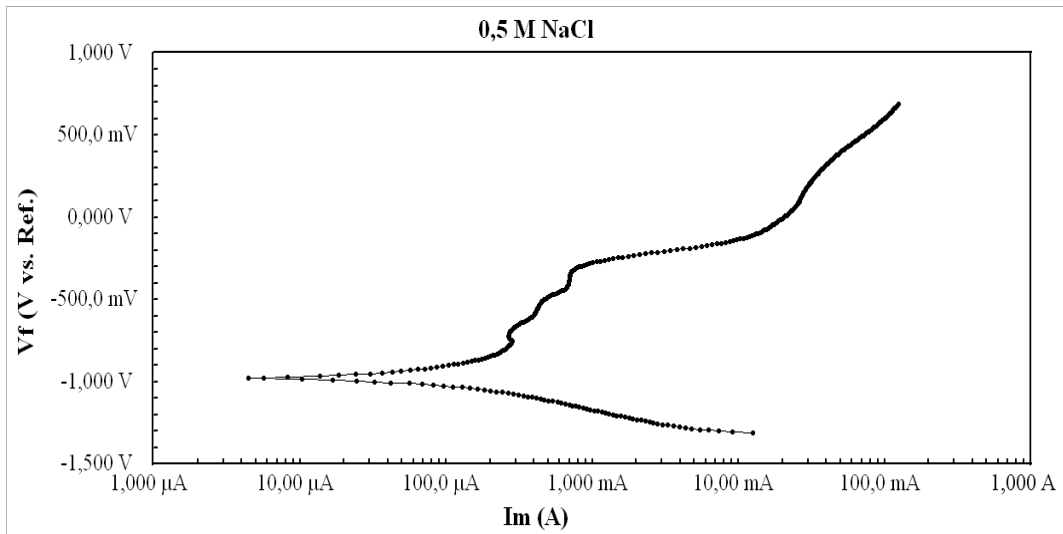
Polarizasyon – akım eğrilerinde gerek E_{kor} gerekse I_{kor} ' un değeri korozyon hızının hesaplanmasında büyük önem arz etmektedir. AISI D2, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin pH' ı 5.96 olan 0,5 M NaCl ortamı içerisindeki korozyon davranışları sırasıyla Şekil 5.94–5.96' da görülmektedir. Bu ortamda malzemelerin korozyon davranışları kıyaslandığında Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel değeri açısından sıfıra daha yakın, korozyon akımının ise daha düşük değerde olması sebebi ile korozyon direnci yüksektir (Şekil 5.97). Tablo 5.6' da görüldüğü gibi kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin bu ortam içerisinde korozyon değerleri (E_{kor}) sırasıyla -1000, -978,4 ve -508,7 mV'dur. Kritik akım değerini ifade eden, I_{kor} ise sırasıyla 47,36, 26,04 ve 8,58 μA 'dir. Bunun anlamı; bu potansiyel değerlerinden daha pozitif ve bu akım değerlerinden daha büyük akım değerlerinde bu malzemeler korozyona uğrayacaktır.

Benzer davranış kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin korozyon deneyi sonrası belirlenen mikroyapılarında (optik ve SEM) da görülmektedir. Optik ve SEM mikroyapı incelemelerinde AISI D2 çeliğinin NaCl ortamında yüzeyde bölgesel çözünmelerin olduğu görülmektedir (Şekil 5.98). Aynı şekilde SEM incelemelerinde yüzeyde çözünmelerin olduğu (sol üst kısım siyah lekeler) görülmekte olup (Şekil 5.99) EDS analizlerinde Cr ağırlıklı elementel dağılım gözlemlenirken yer yer krom oksit oluşumu belirlenmiştir (Şekil 5.100). Benzer davranış nitrürlenmiş çelik için de geçerli olup korozyondan kaynaklanan çözünmeler daha düşük orandadır. Ancak bu malzemelerde demir oksit oluşumu söz

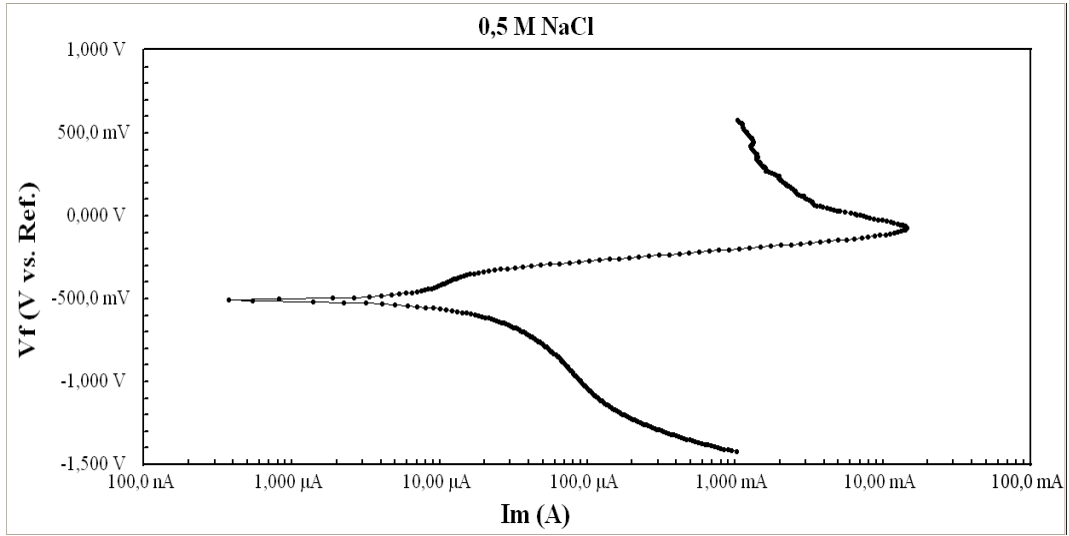
konusudur. Nitrürlenmiş çeliğin optik ve SEM mikroyapıları sırasıyla Şekil 5.101 ve Şekil 5.102–5.103’ te görülmektedir. Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin mikroyapı incelemelerinde ise nadiren korozyon bölgeleri görülmektedir (Şekil 5.104–5.105). SEM-EDS incelemelerinde korozyona uğrayan bölgelerde korozyon ürünü olarak krom oksit oluşumlarının gerçekleştiği (Şekil 5.106 c-e) belirlenmiştir.



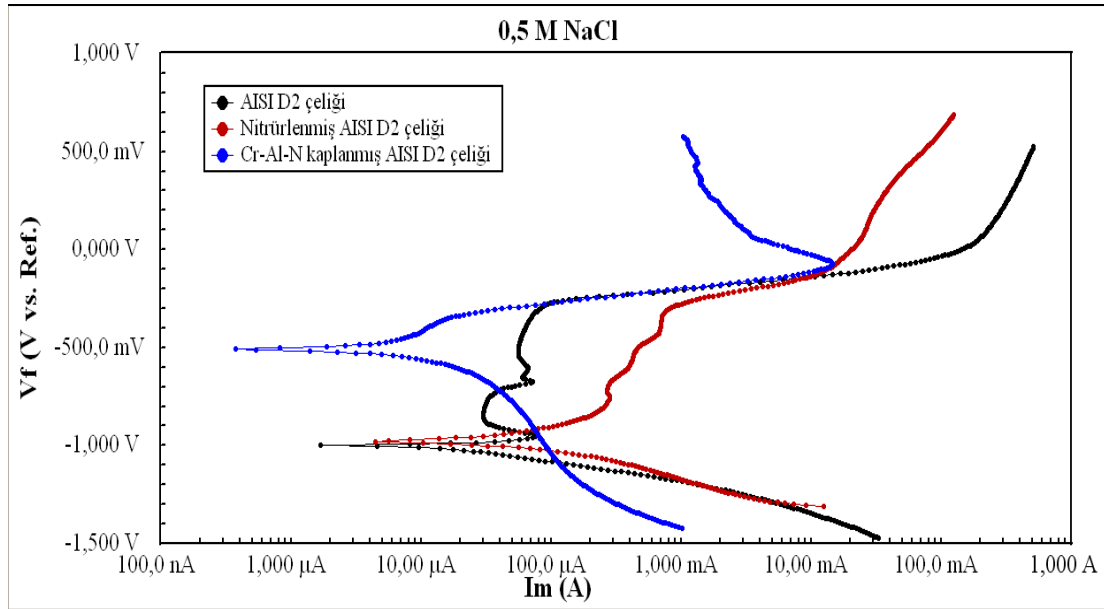
Şekil 5.94. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı



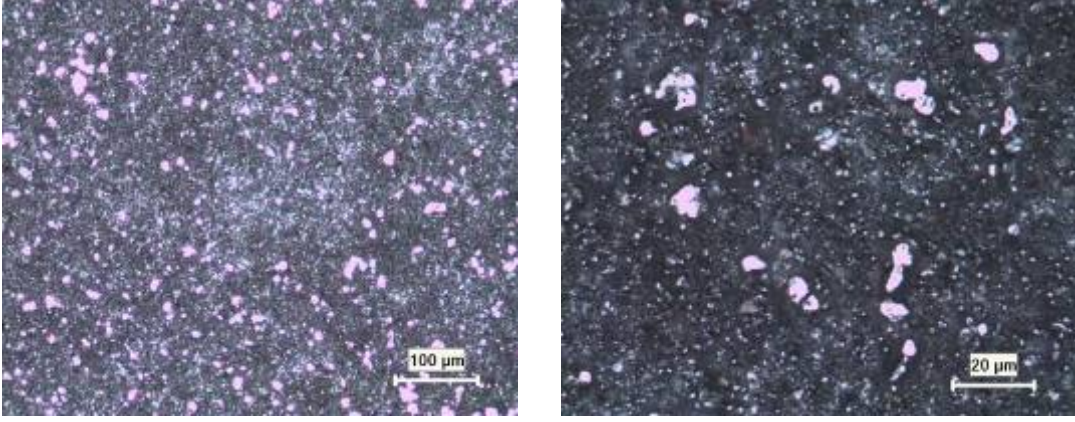
Şekil 5.95. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı



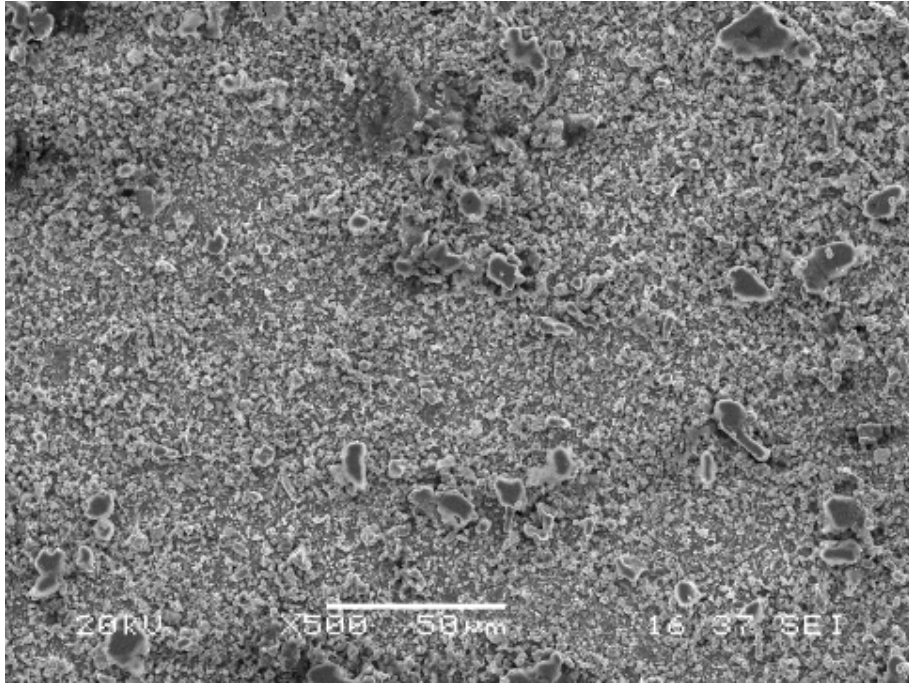
Şekil 5.96. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel akım (Tafel) diyagramı



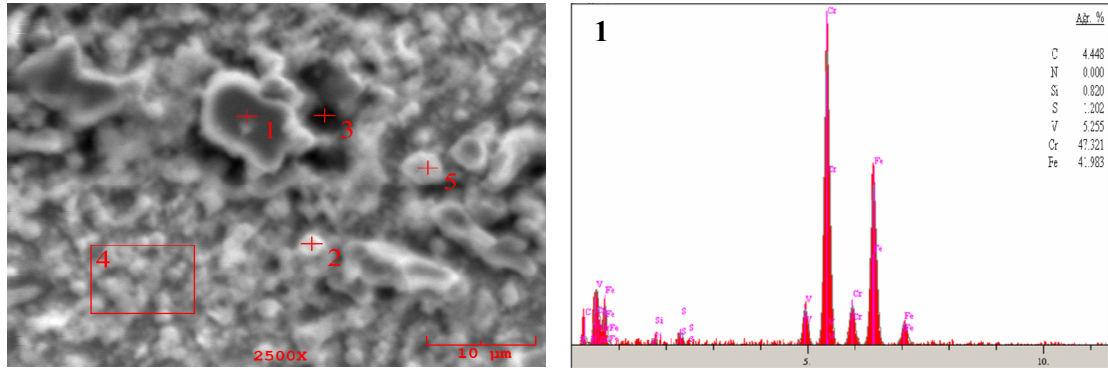
Şekil 5.97. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı



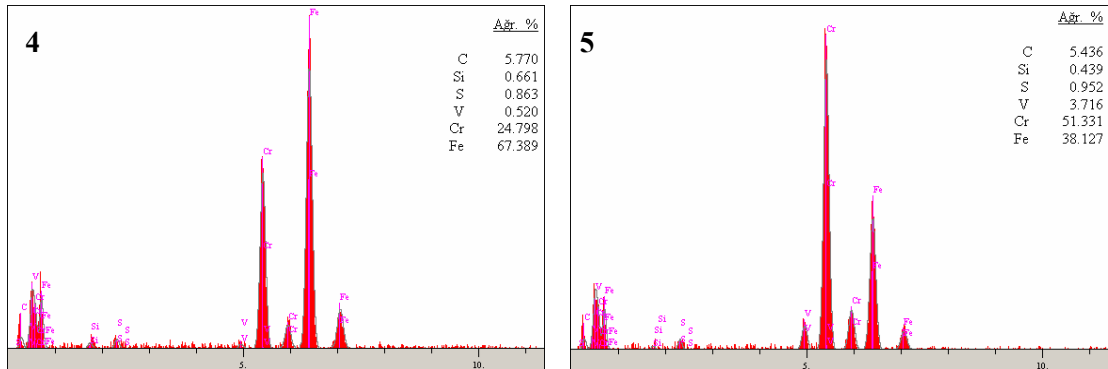
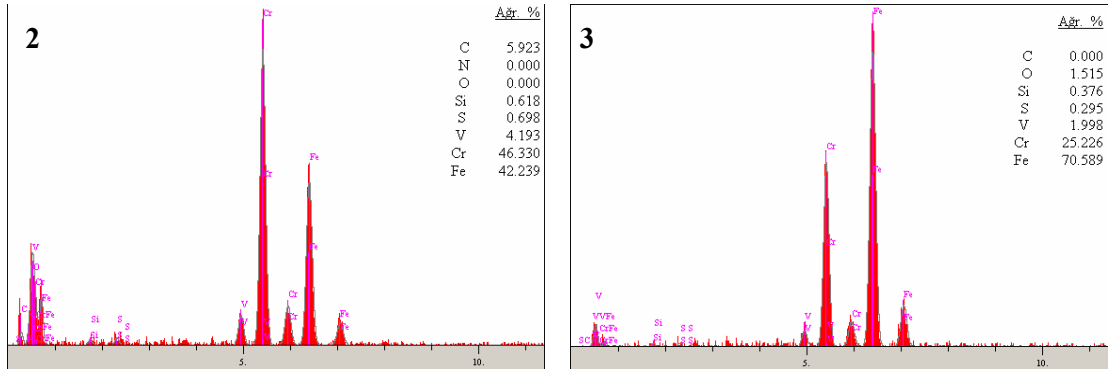
Şekil 5.98. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelerde mikroyapıları



Şekil 5.99. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası SEM mikrografi

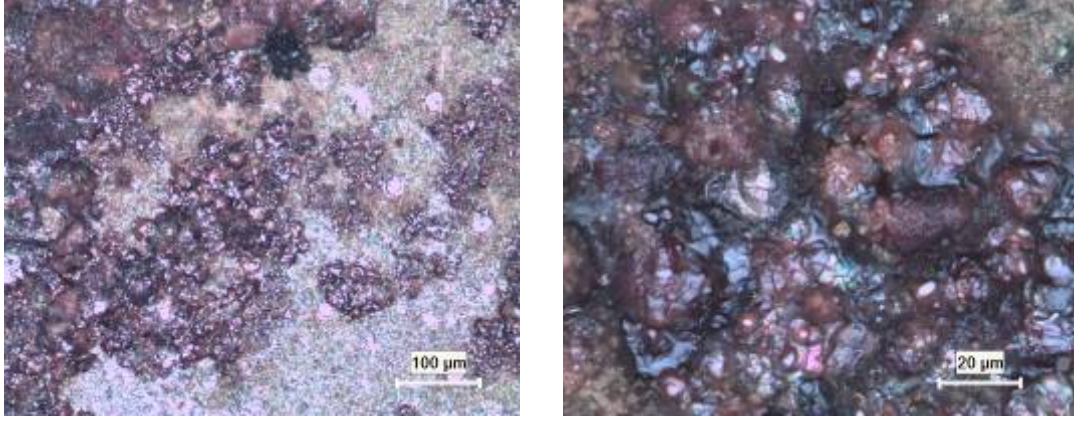


(a)

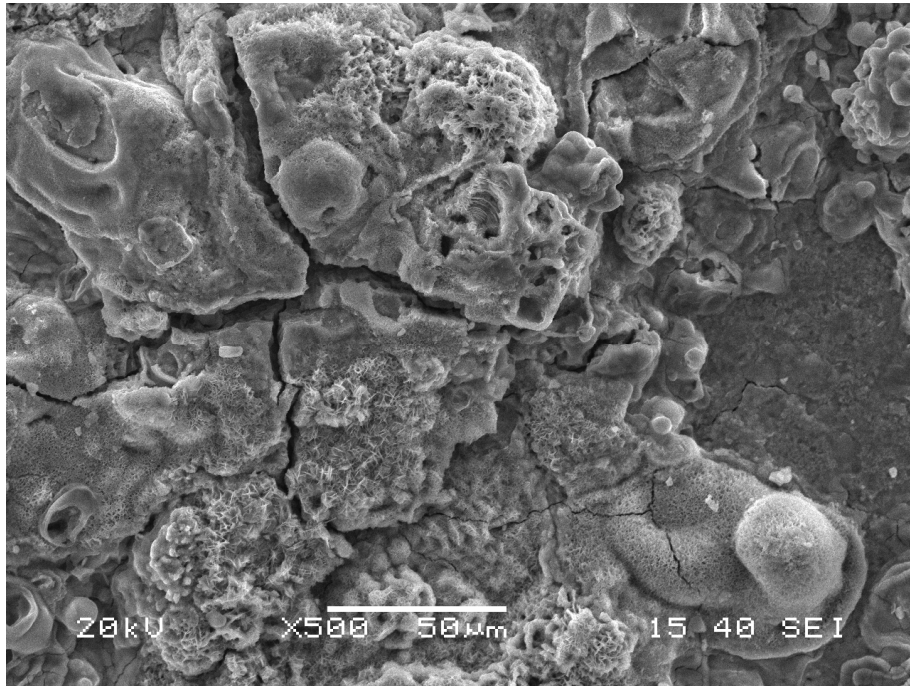


(b)

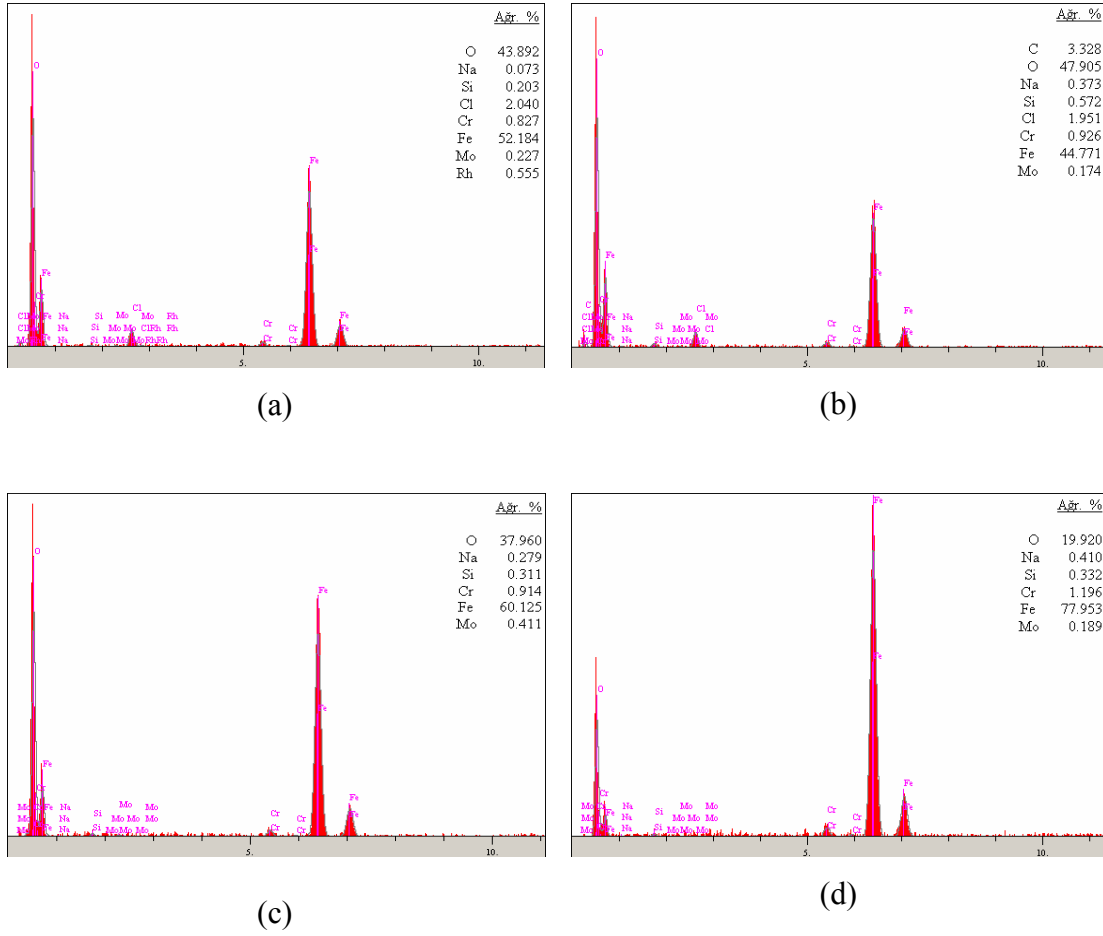
Şekil 5.100. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri



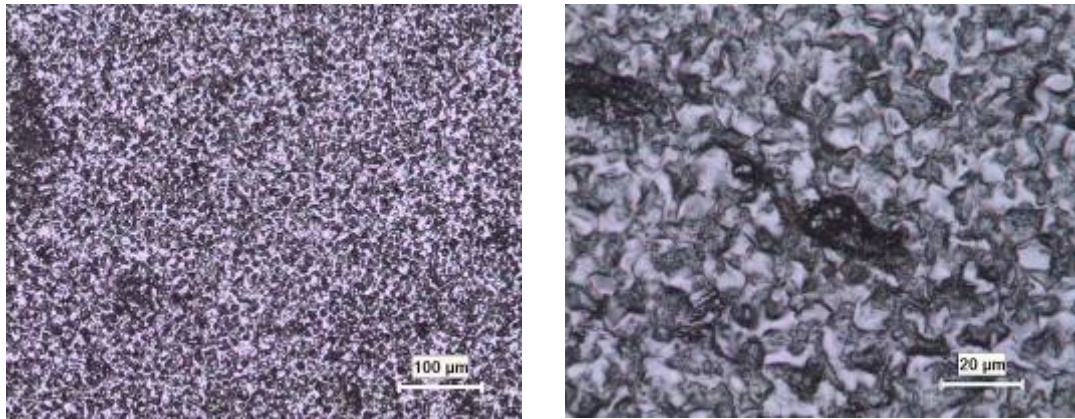
Şekil 5.101. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelerde mikroyapıları



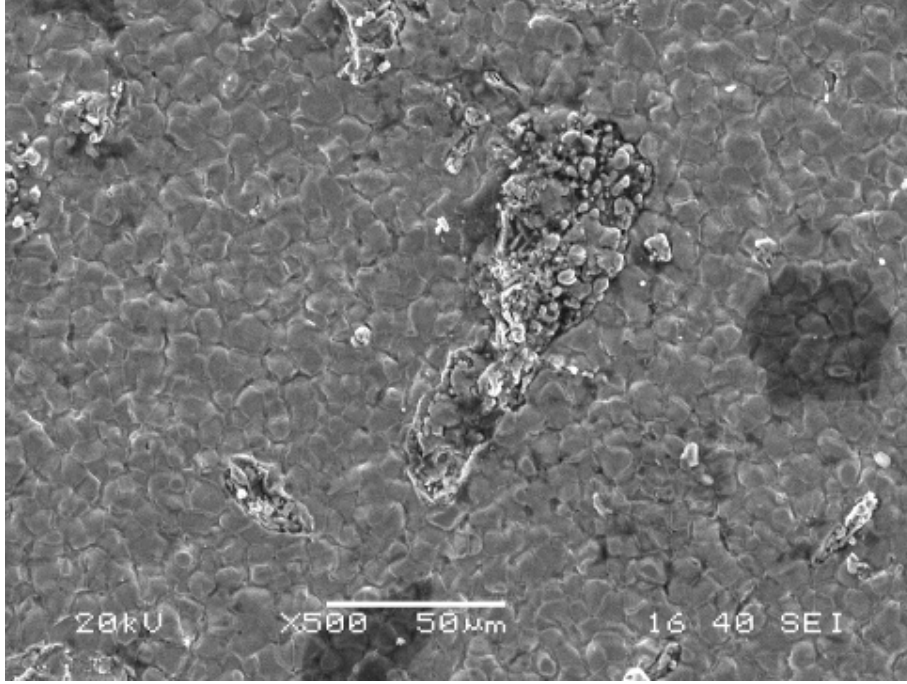
Şekil 5.102. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası SEM mikrografi



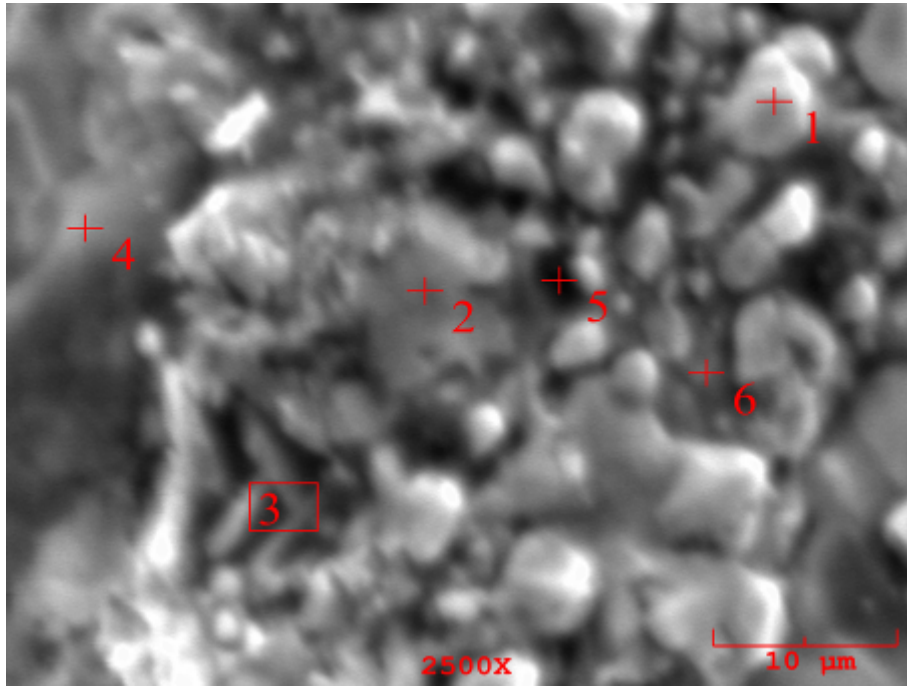
Şekil 5.103. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası (a-d) EDS analizleri



Şekil 5.104. Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası farklı büyütme ölçeklerinde mikroyapıları

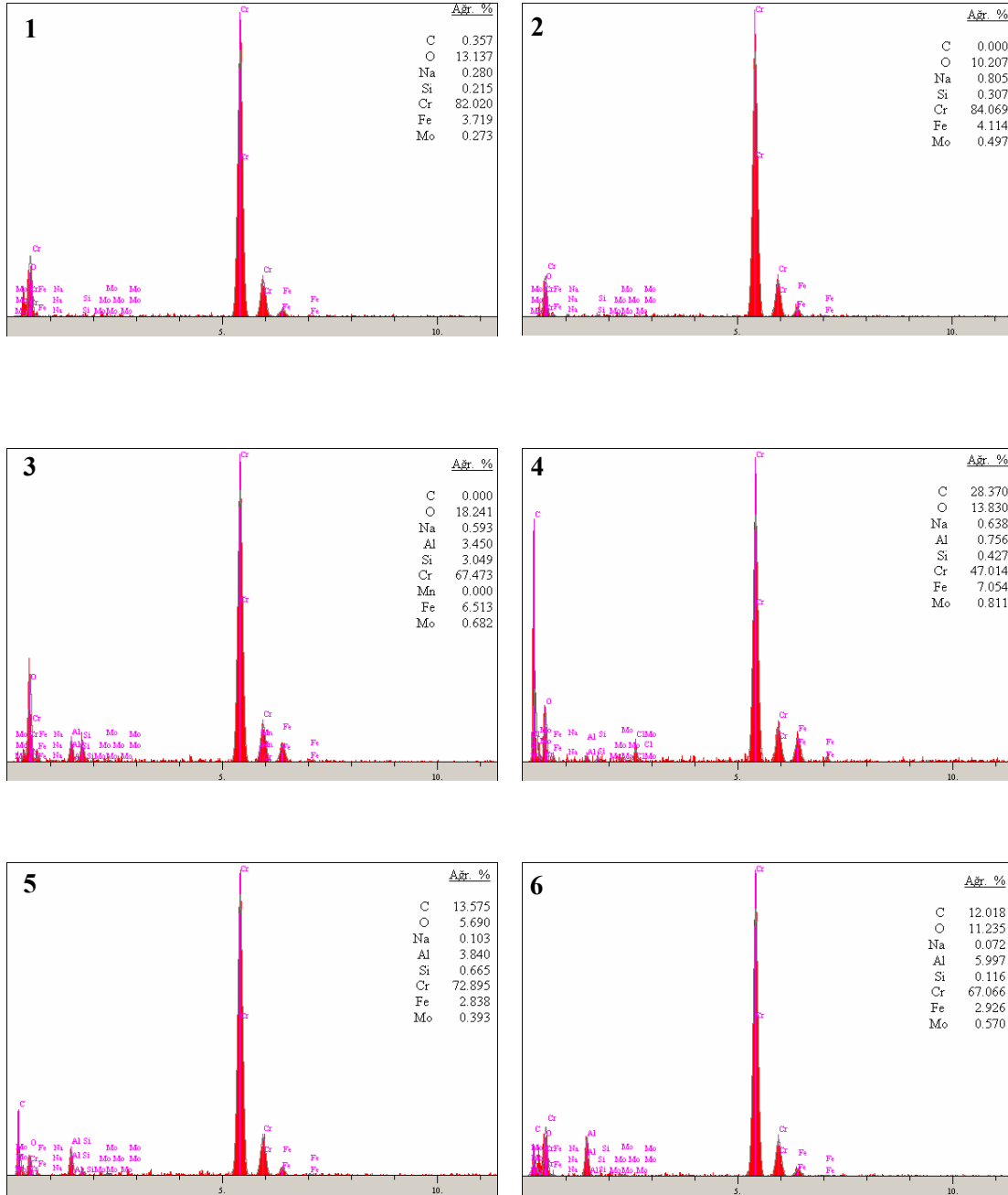


Şekil 5.105. Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası SEM mikrografı



Şekil 5.106. Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M NaCl ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri

(a)



(b)

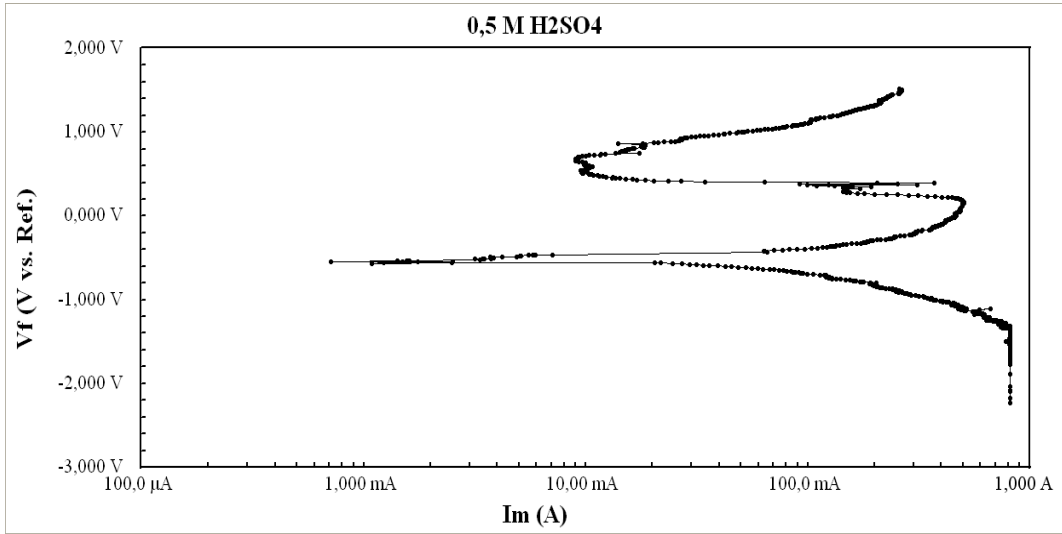
Şekil 5.106. Devam

AISI D2, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin pH' ı 5.96 olan 0,5 M H₂SO₄ ortamı içerisindeki korozyon davranışları sırasıyla Şekil 5.107–5.109' da görülmektedir. Bu ortamda malzemelerin korozyon davranışları kıyaslandığında Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel değeri açısından sıfıra daha yakın,

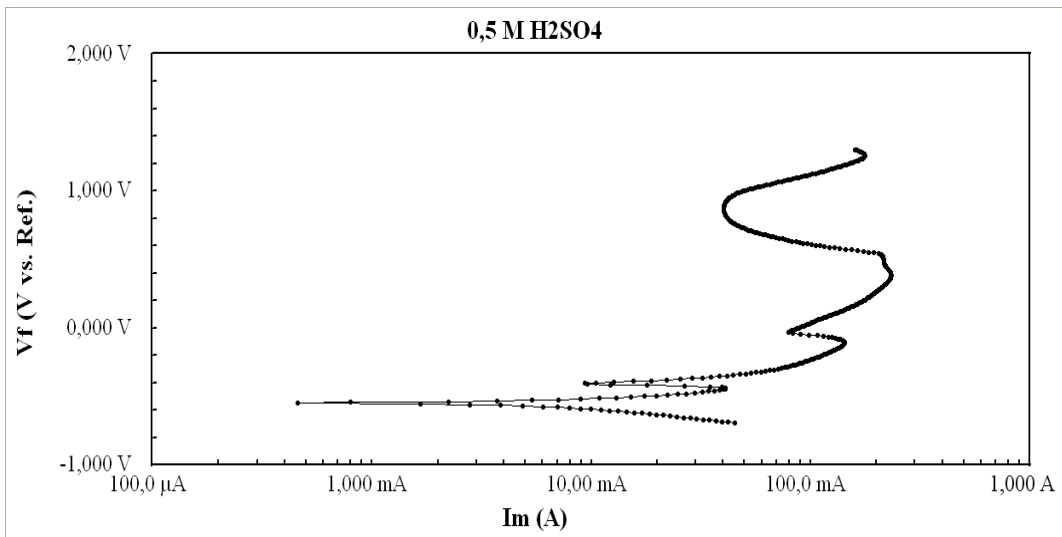
korozyon akımının ise daha düşük değerde olması sebebi ile korozyon direnci yüksektir (Şekil 5.110). Tablo 5.6' da görüldüğü gibi kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin bu ortam içersinde korozyon değerleri (E_{kor}) sırasıyla -565,1, -547,7 ve -489 mV'dur. Kritik akım değerini ifade eden, I_{kor} ise sırasıyla $848,5 \times 10^3$, $10,74 \times 10^3$ ve $648,3 \mu A$ 'dir. Bunun anlamı; bu potansiyel değerlerinden daha pozitif ve bu akım değerlerinden daha büyük akım değerlerinde bu malzemeler korozyona uğrayacaktır. 0,5 M H_2SO_4 ortamı içersindeki korozyon hızı değerlerinden Cr-Al-N kaplanmış çeliğin korozyon hızının 14,52 mpy iken kaplanmamış ve nitrürlenmiş çeliklerin hızının ise sırasıyla $9,684 \times 10^3$ ve 502,61 mpy olduğu görülmektedir.

Benzer davranış kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin korozyon deneyi sonrası belirlenen mikroyapılarında (optik ve SEM) da görülmektedir. Optik ve SEM mikroyapı incelemelerinde AISI D2 çeliğinin H_2SO_4 ortamında yüzeyde oldukça geniş alanlarda bölgesel çözünmelerin olduğu görülmektedir (Şekil 5.114). Aynı şekilde SEM incelemelerinde yüzeyde çözünmelerin olduğu açıkça görülmekte olup (Şekil 5.115) EDS analizlerinde Fe ağırlıklı elementel dağılım gözlemlenirken yer yer krom oksit oluşumu belirlenmiştir (Şekil 5.116). Benzer davranış nitrürlenmiş çelik için de geçerli olup korozyondan kaynaklanan çözünmeler daha düşük orandadır. Ancak bu malzemelerde demir oksit oluşumu söz konusudur. Nitrürlenmiş çeliğin optik ve SEM mikroyapıları sırasıyla Şekil 5.117 ve Şekil 5.118–5.119' de görülmektedir. Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin mikroyapı incelemelerinde ise nadiren korozyon bölgeleri görülmektedir (Şekil 5.120–5.121). SEM-EDS incelemelerinde (Şekil 5.122) korozyona uğrayan bölgelerde korozyon ürünü olarak krom oksit oluşumlarının gerçekleştiği (Şekil 5.122 b-d) belirlenmiştir.

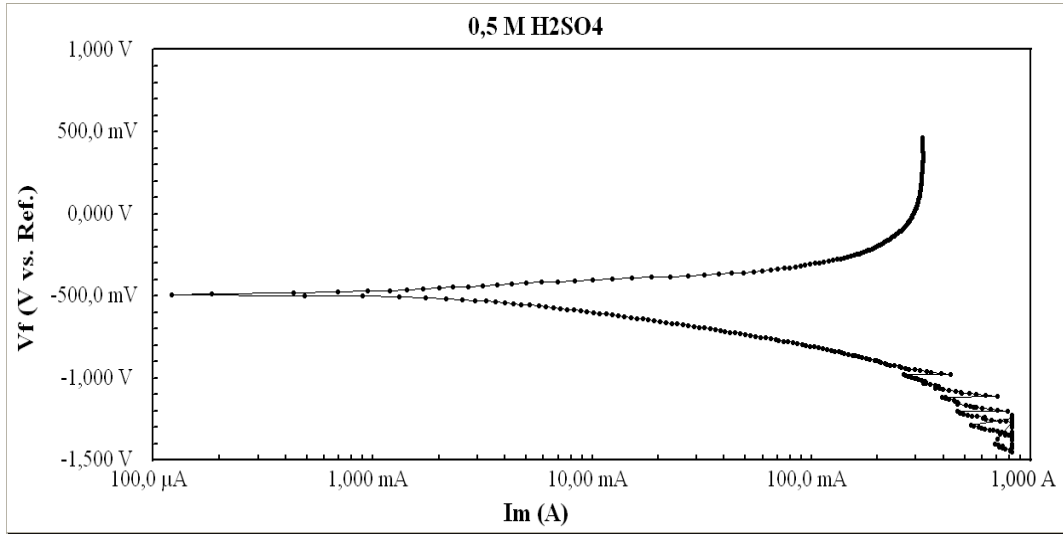
Korozyon deneyleri sonucunda NaCl ortamına nazaran asidik ortamda korozyon hızı değerlerinin tüm malzemeler için daha yüksek olduğu belirlenmiş olup bu durum tafel diyagramlarında (Şekil 5.111–113) ve mikroyapı görüntülerinde de açıkça ayırt edilmektedir.



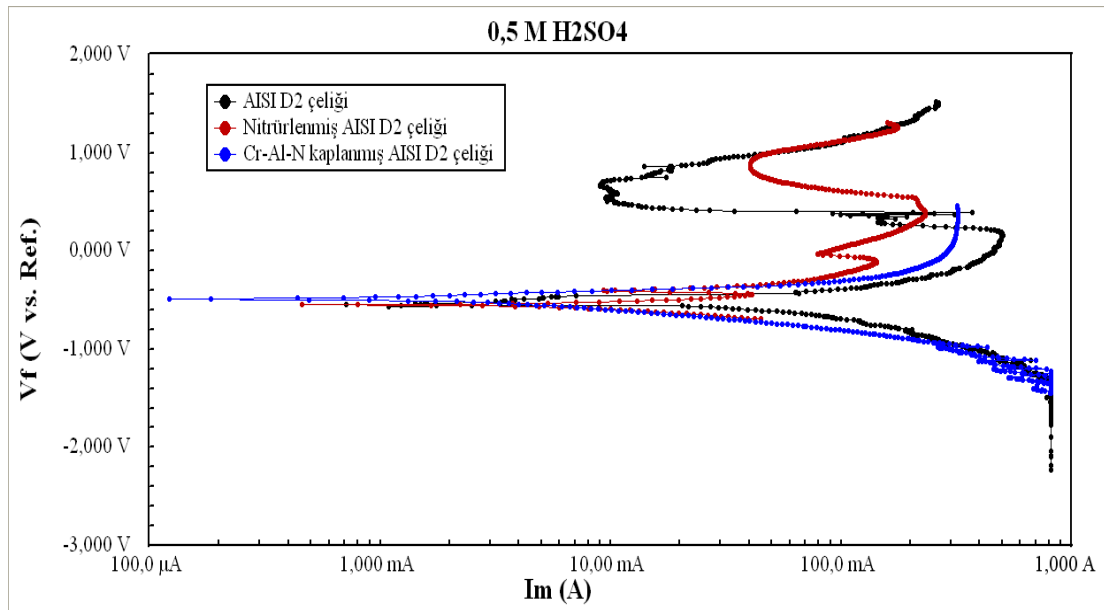
Şekil 5.107. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı



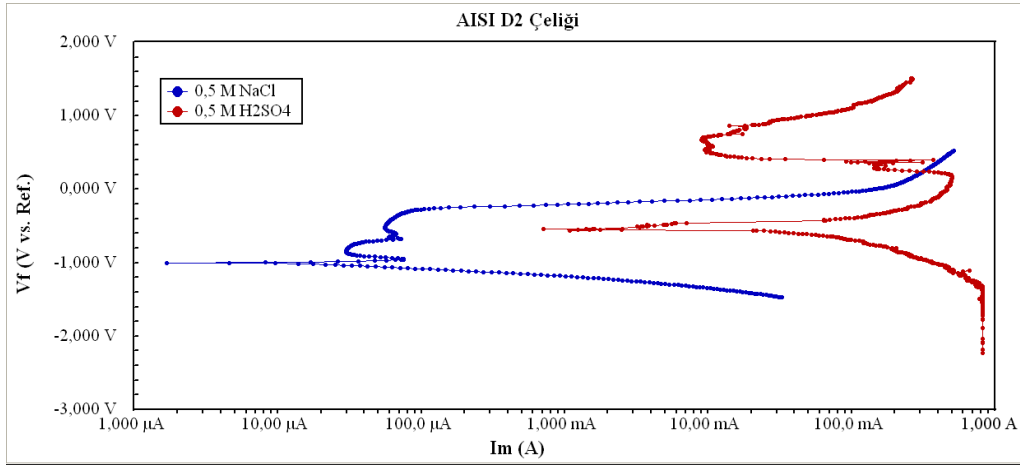
Şekil 5.108. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım - (Tafel) diyagramı



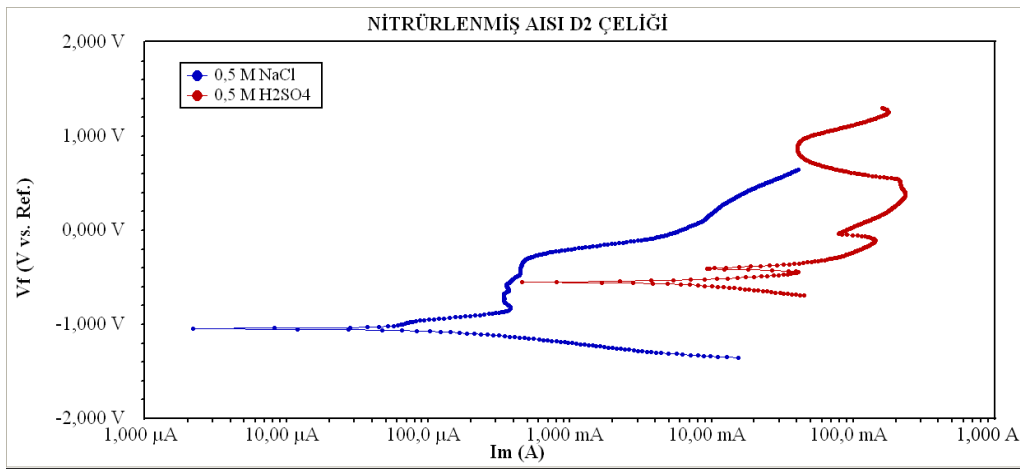
Şekil 5.109. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel - akım Tafel diyagramı



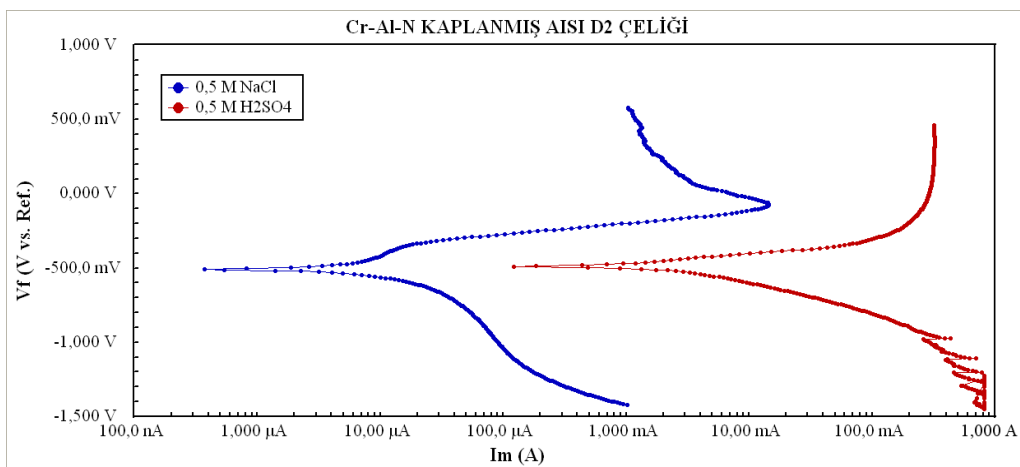
Şekil 5.110. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin potansiyel - akım (Tafel) diyagramı



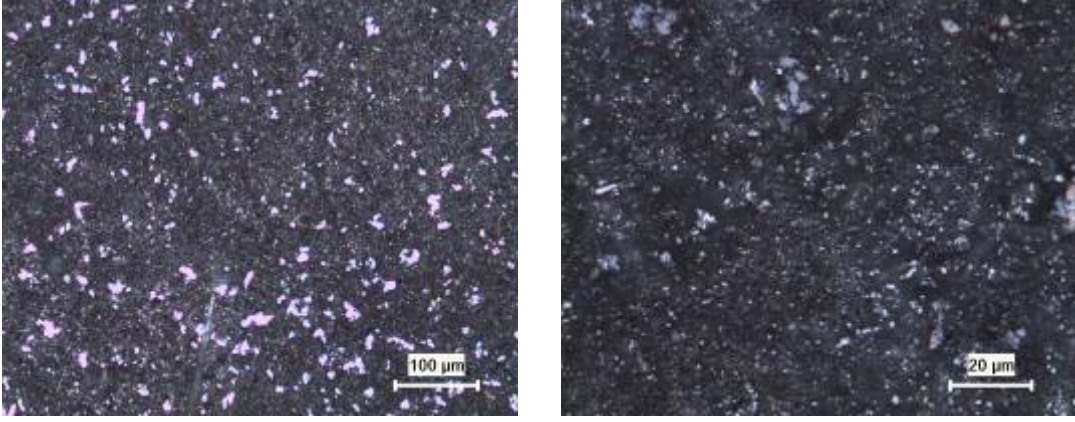
Şekil 5.111. Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin potansiyel- akım (Tafel) diyagramı



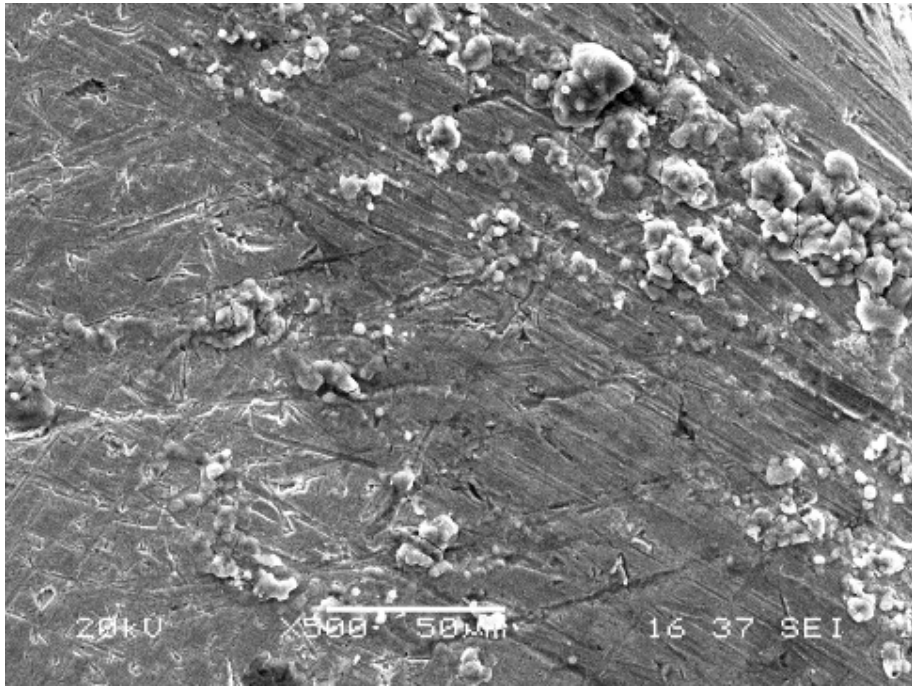
Şekil 5.112. Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin potansiyel- akım (Tafel) diyagramı



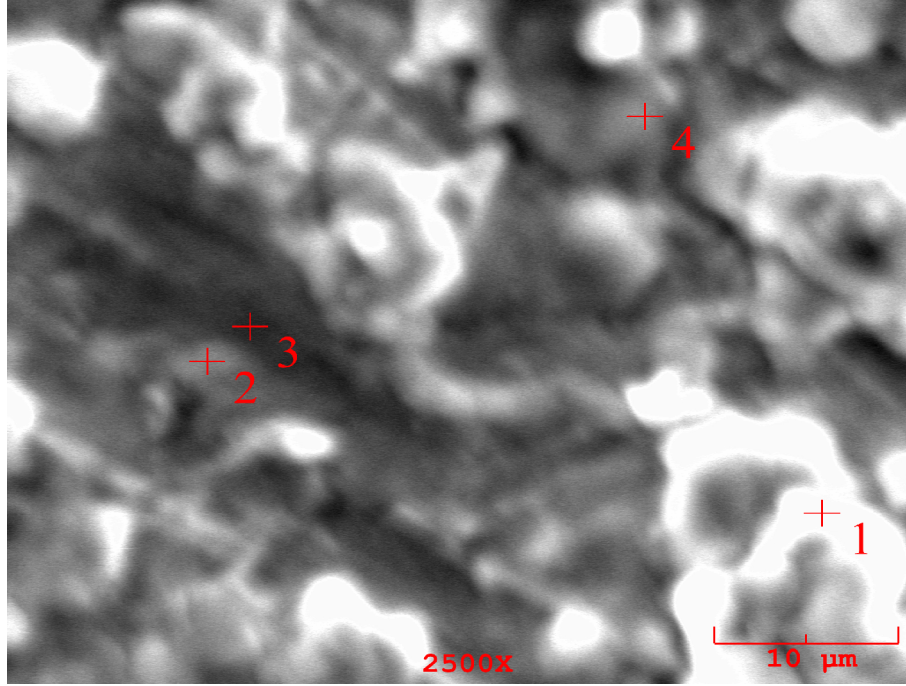
Şekil 5.113. Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel- akım (Tafel) diyagramı



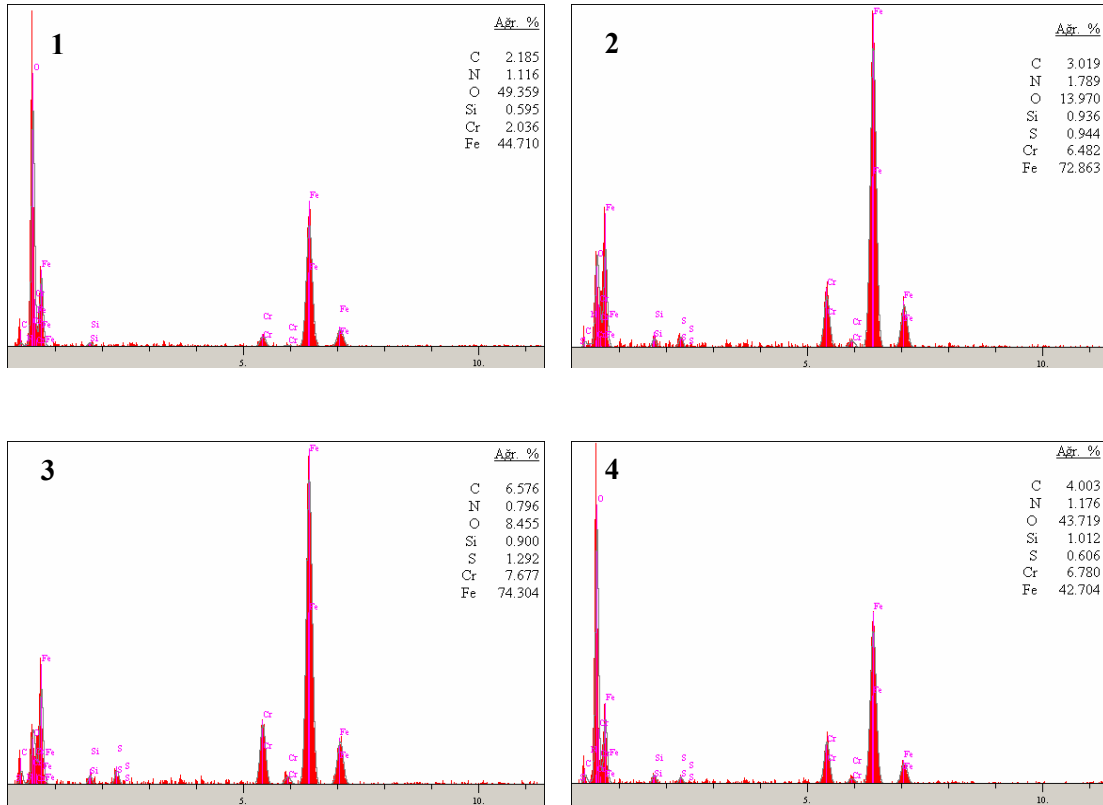
Şekil 5.114. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelerde mikroyapıları



Şekil 5.115. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası SEM mikrografi

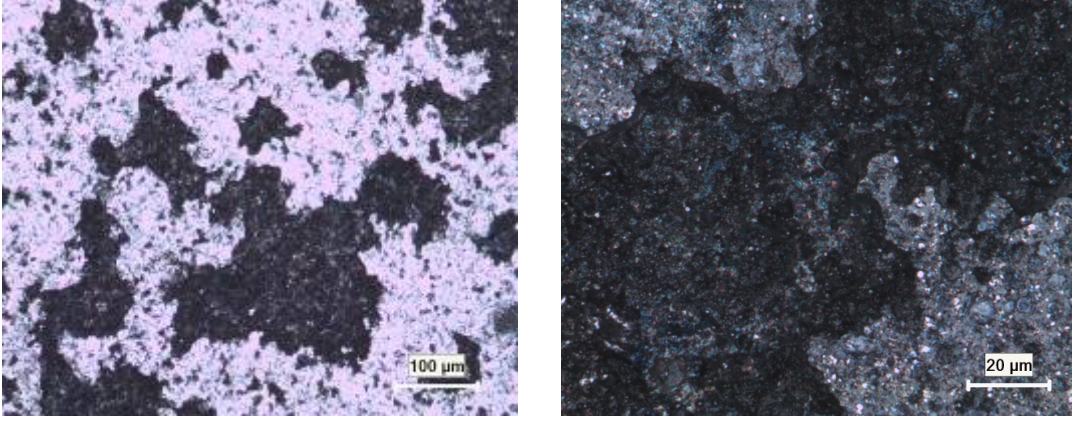


(a)

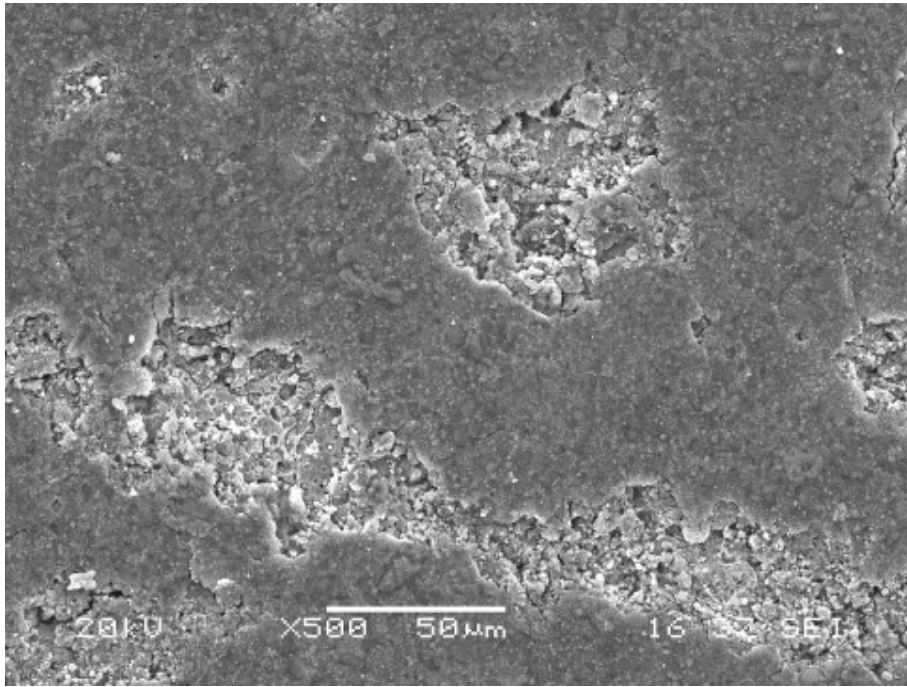


(b)

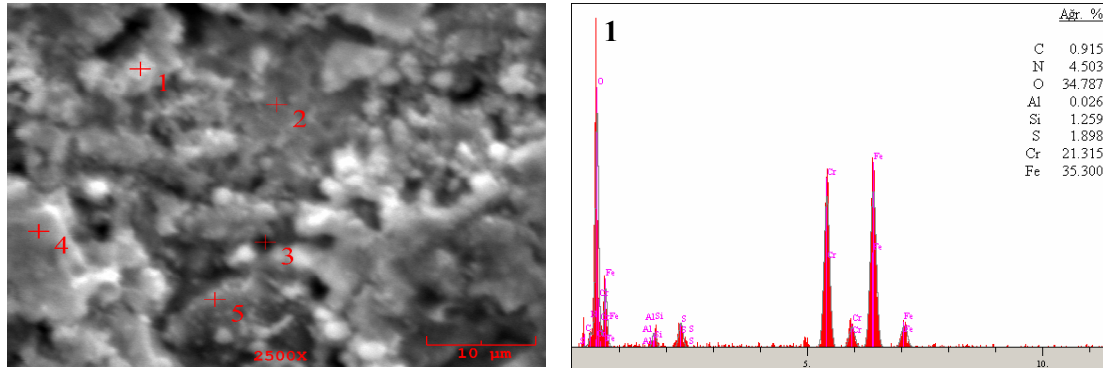
Şekil 5.116. Kaplanmamış AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri



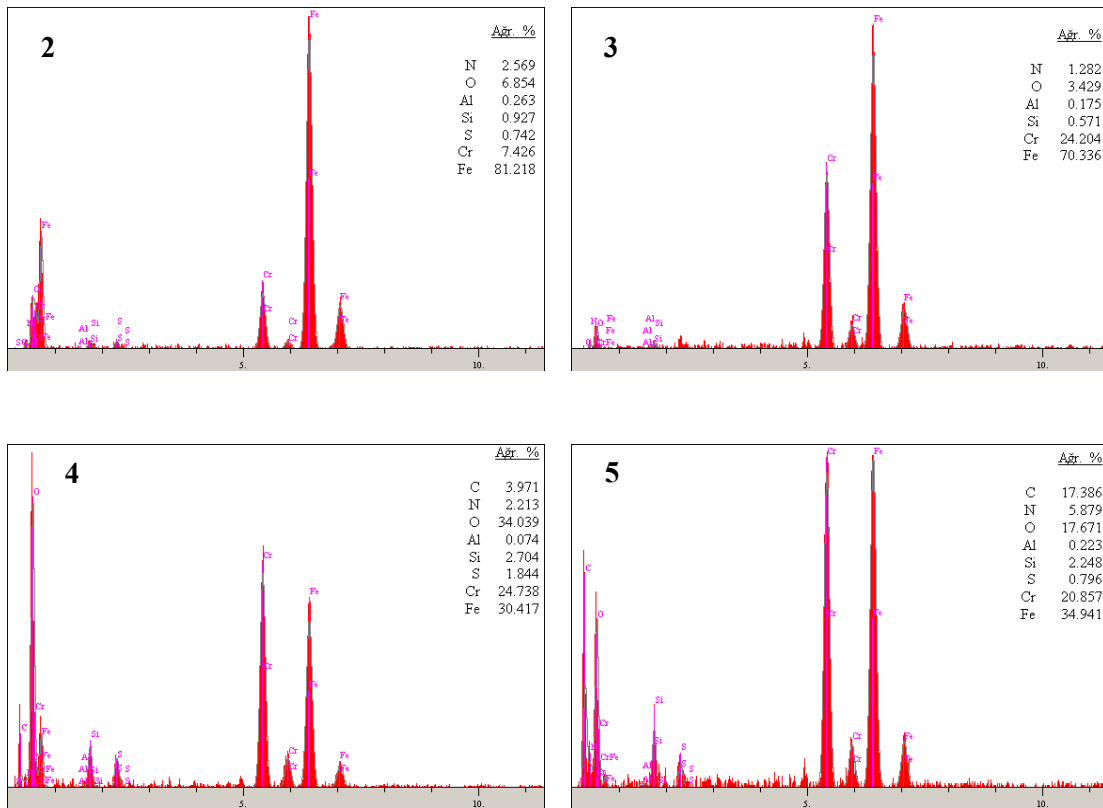
Şekil 5.117. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelerde mikroyapıları



Şekil 5.118. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası SEM mikrografi

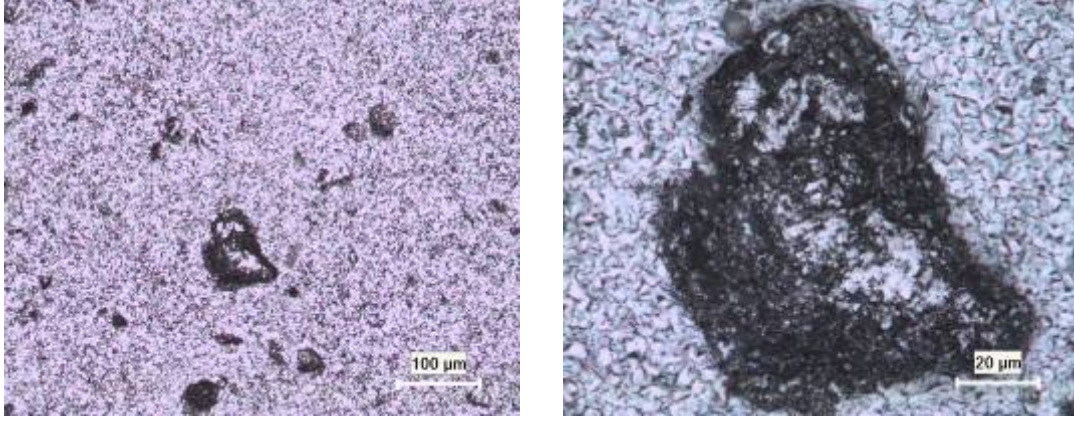


(a)

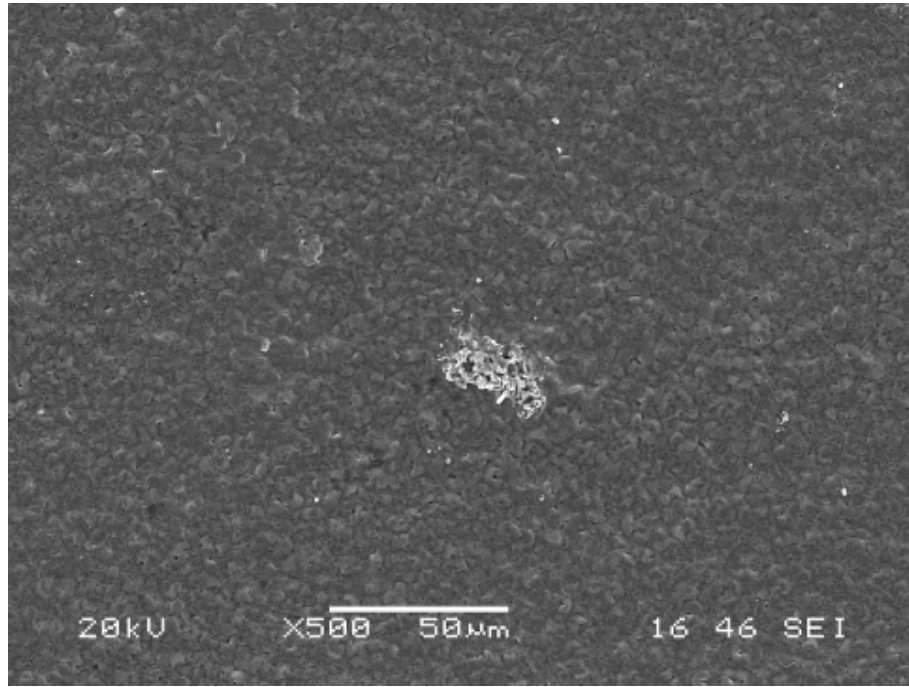


(b)

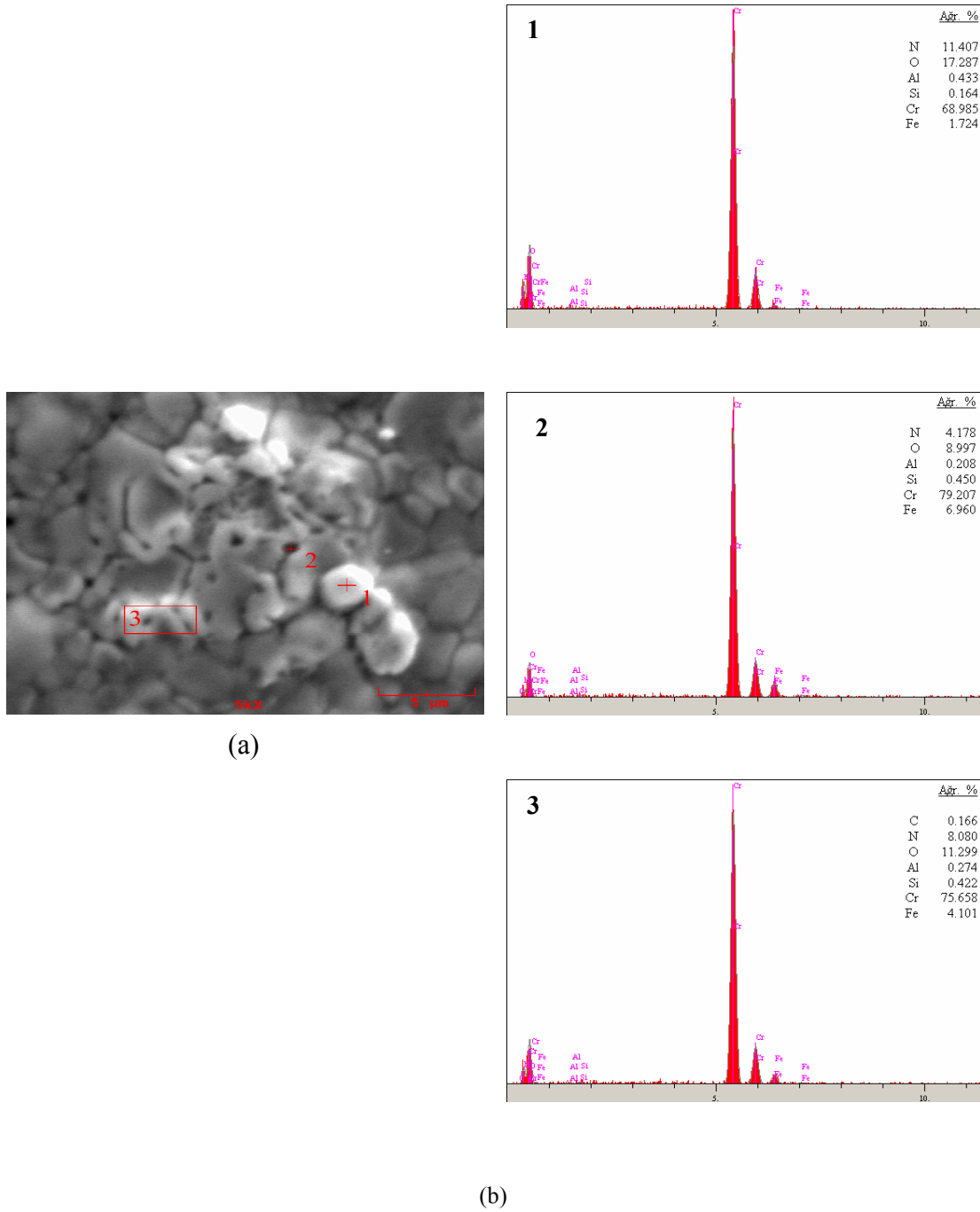
Şekil 5.119. Nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrografı, (b) EDS analizleri



Şekil 5.120. Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası farklı büyütmelemlerde mikroyapıları



Şekil 5.121. Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası SEM mikrografi

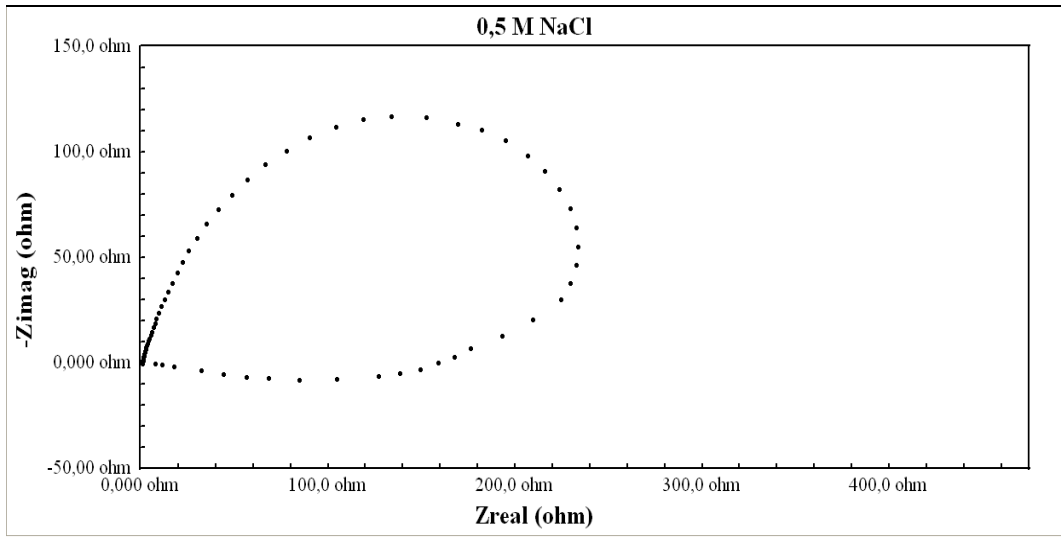


Şekil 5.122. Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin 0,5M H₂SO₄ ortamında korozyon sonrası (a) SEM mikrofrafı, (b) EDS analizleri

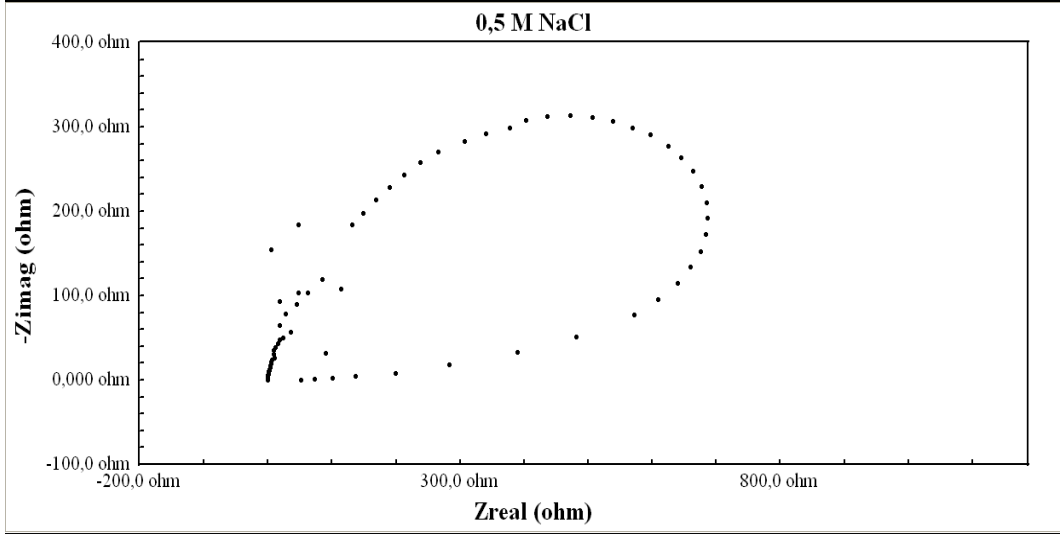
EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektrometre) ölçümlerinden elde edilen datalar Nyquist eğrileri şeklinde çizilir. Nyquist eğrileri gerçek impedans ve sanal impedans arasında çizilen grafikleridir. Nyquist eğrilerinin (eğri lupu: yarım daire veya elips) geniş veya dar çaplı olmaları, kapalı veya açık olmaları malzemelerin korozyon davranışları hakkında fikir verir [43].

Yarım daire ya da yarım elipse de benzeyen lupun yorumu kaplamanın henüz çözeltiyi metal yüzeyine geçirecek kadar deforme olmadığı şeklindedir. Eğer kaplama direnci düşükse diyagramda bir kapanma olmamakta, eğrinin gidişi dik olmaktadır. Lupun çapının geniş olması malzemenin korozyona karşı dirençli olduğunu; ayrıca sanal impedans değerinin yüksek olması da malzemenin dirençli olduğunu gösterir.

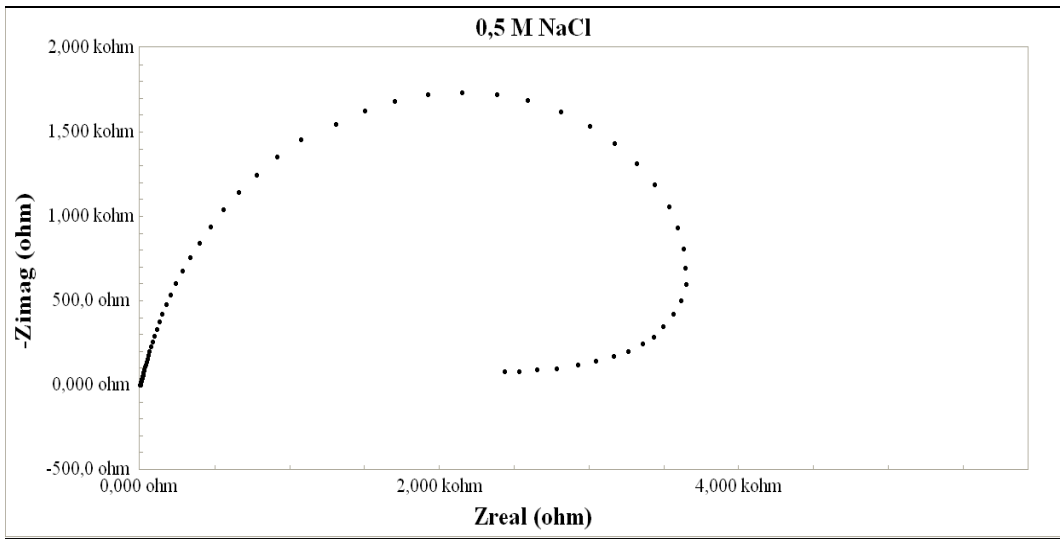
Şekil 5.123–5.125’de NaCl ortamında kaplanmamış, nirürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin Nyquist eğrileri Şekil 5.126’de ise bu malzemelerin karşılaştırılması görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü üzere Cr-Al-N kaplanmış çeliğe ait lup daha büyük çapa ve daha yüksek sanal empedans değerine sahip olduğundan korozyon direnci en iyi olan malzemedir.



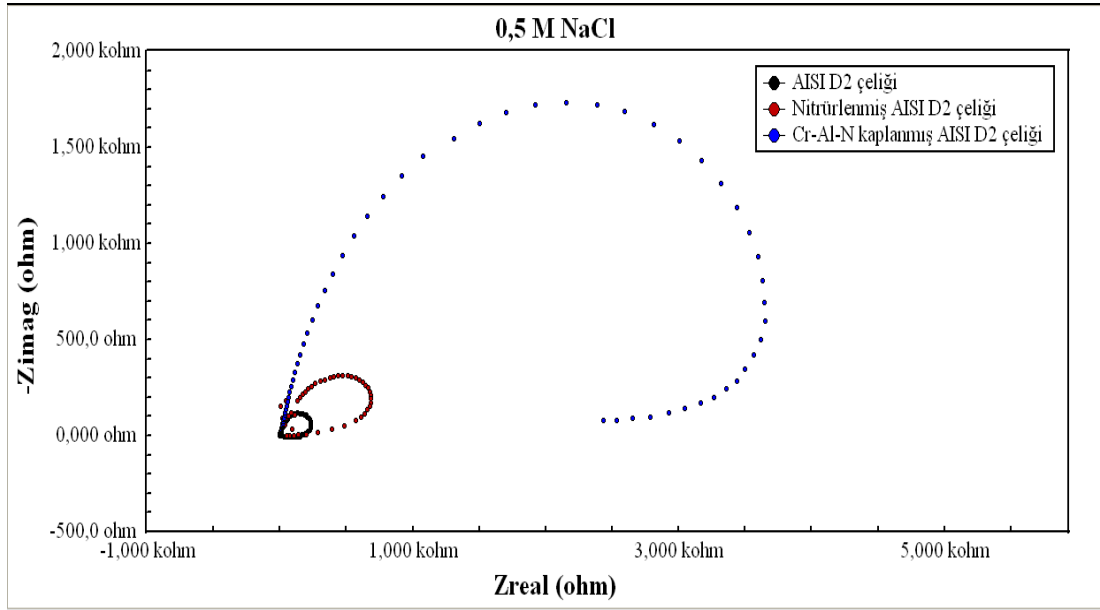
Şekil 5.123. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



Şekil 5.124. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



Şekil 5.125. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



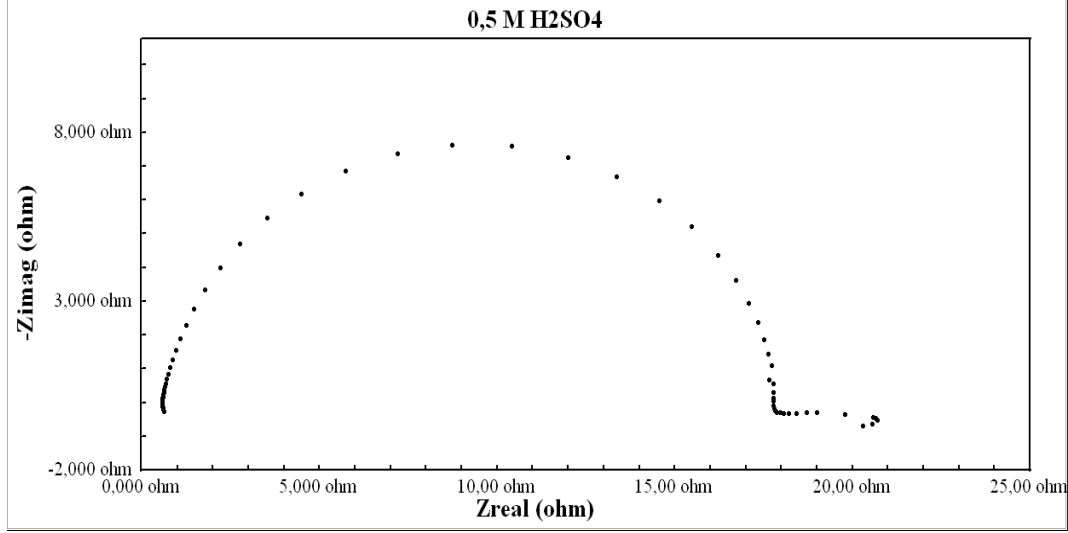
Şekil 5.126. 0,5 M NaCl ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı

Şekil 5.127–5.129’da H_2SO_4 ortamında kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin Nyquist eğrileri Şekil 5.130’de ise bu malzemelerin karşılaştırılması görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü üzere Cr-Al-N kaplanmış çeliğe ait lupun daha büyük çapta ve daha yüksek sanal empedans değerinde olduğundan korozyon direnci en iyi olan malzemedir.

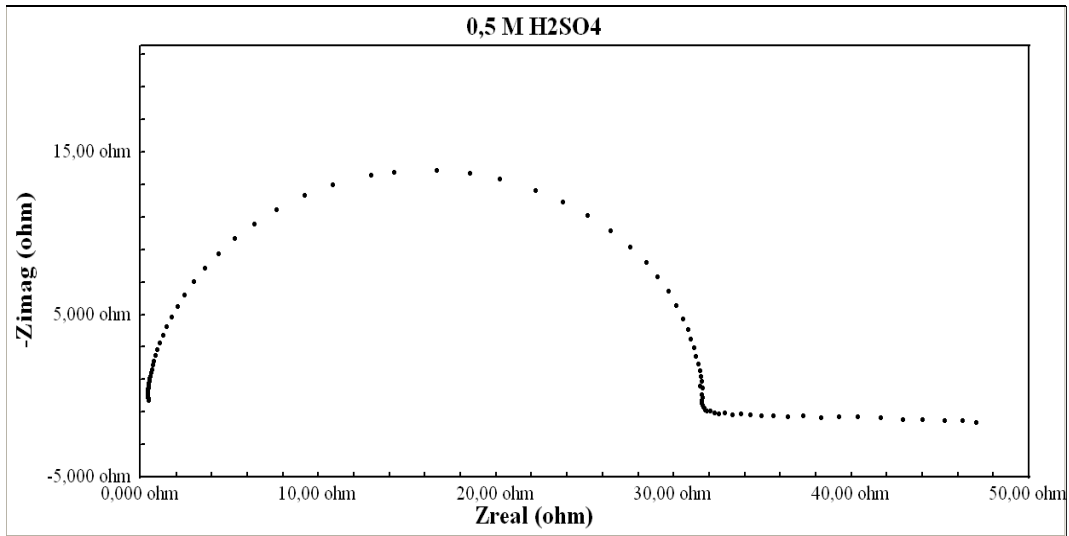
Tüm malzemelerde NaCl ortamından farklı olarak luplarda düşük frekans değerlerinde uzamalar görülmektedir. H_2SO_4 ortamında Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğine ait Nyquist eğrisine baktığımızda (Şekil 5.129) ikinci bir lupun oluştuğu görülmektedir. Bu Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgelerinde görülen luplar, çözelti moleküllerinin kaplama yüzeyine absorpsiyon prosesleri ile ilgilidir. Düşük frekans bölgelerinde görülen luplar ise büyüklükleri ve yönelmeleri nedeniyle kaplama yüzeyine yeterince yaklaşamayan çözelti moleküllerinin oluşturdukları birikintilerden kaynaklanıyor olmalıdır. Bu durum aynı zamanda lupun düşük frekans değerlerinde görülen uzamanın da açıklamasıdır.

Yarım dairelerin merkezlerinin Zreal eksenleri altında sıkışması tipiktir ve modellenmiştir[43,44]. Film porları içerisinde oksijen azalması ve sonuçta, korozyon ürün filmi altındaki metal çözünmesinin gerçekleşmesi ile ifade edilmektedir.

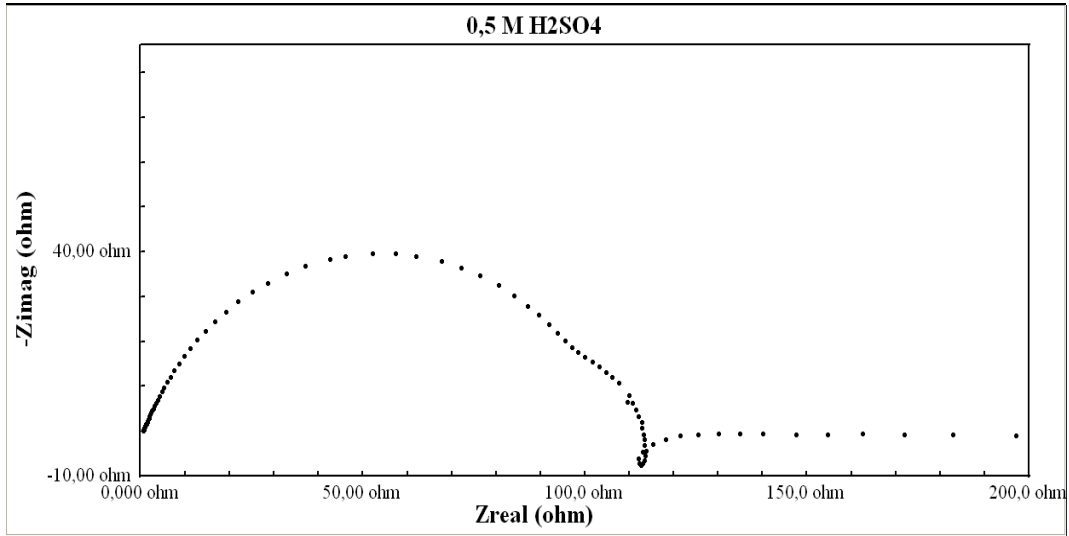
Korozyon deneyleri sonucunda NaCl ortamına nazaran asidik ortamda korozyon hızı değerlerinin tüm malzemeler için daha yüksek olduğu belirlenmiş olup bu durum Nyquist diyagramlarında (Şekil 5.131–133) ve mikroyapı görüntülerinde de açıkça ayırt edilmektedir.



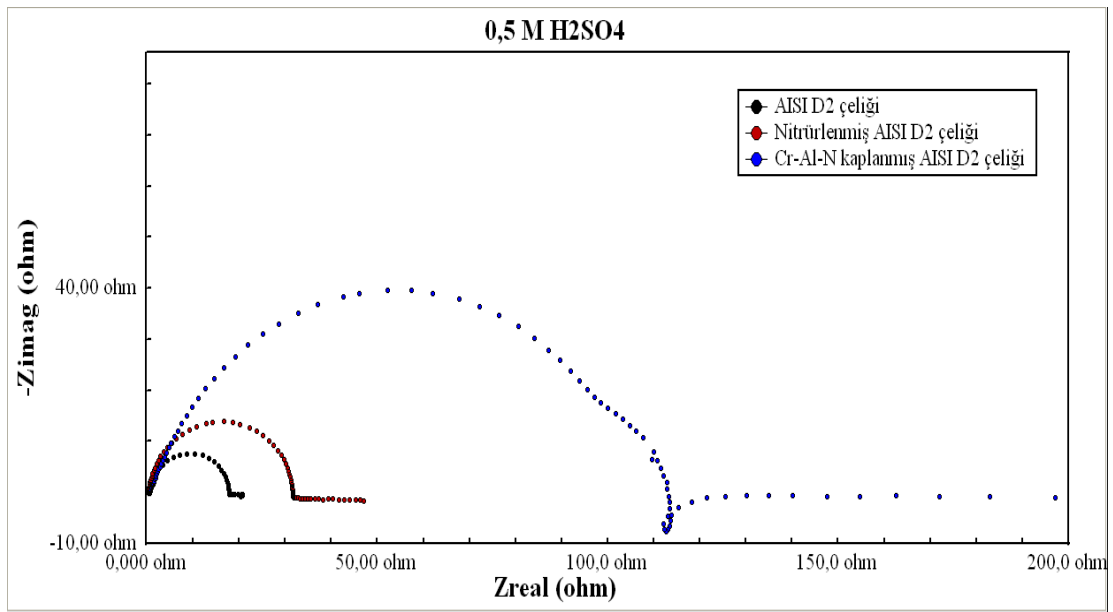
Şekil 5.127. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



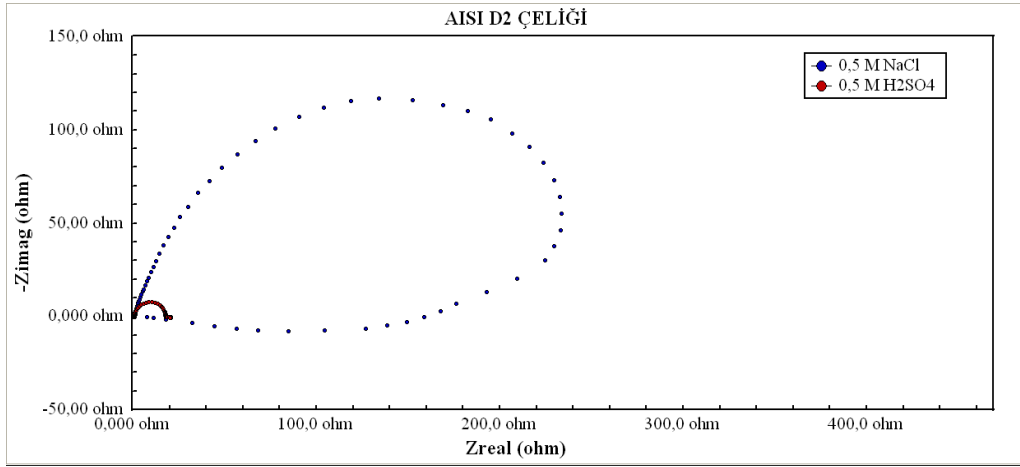
Şekil 5.128. 0,5 M H₂SO₄ ortamında korozyona tabi tutulmuş nitrülenmiş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



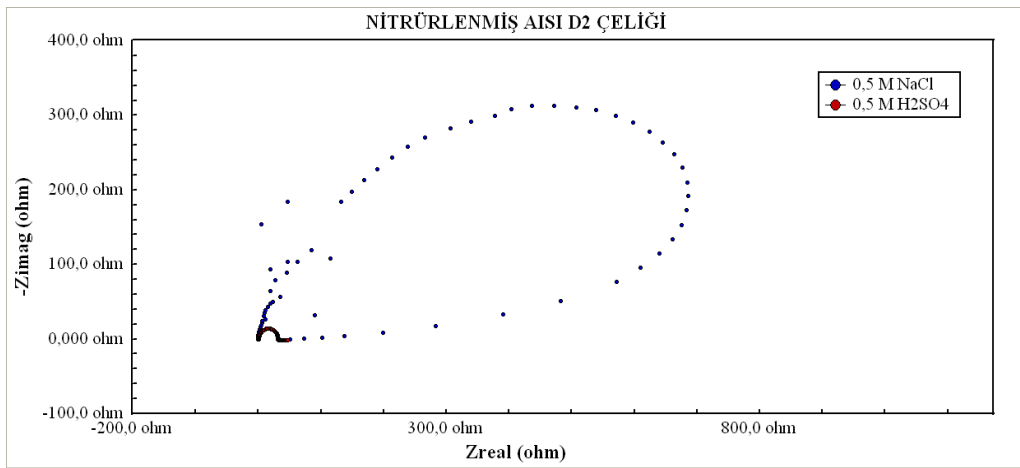
Şekil 5.129. 0,5 M H_2SO_4 ortamında korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



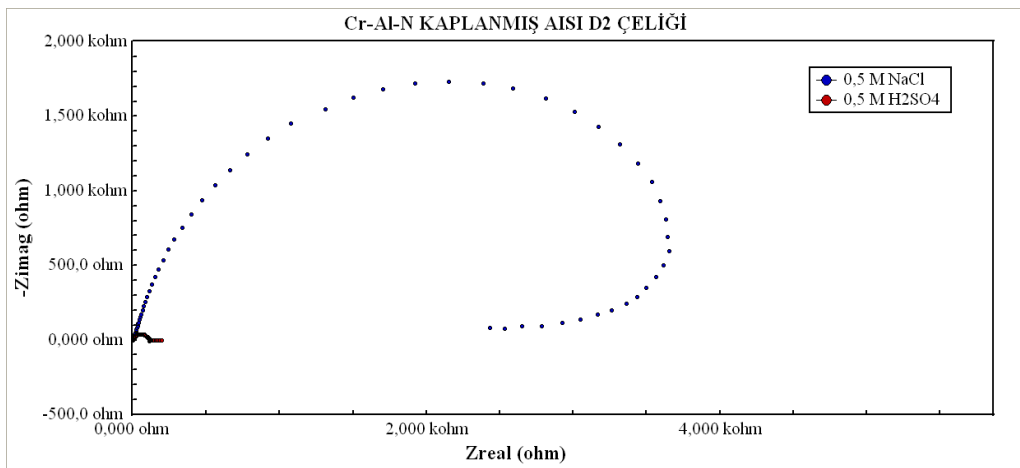
Şekil 5.130. 0,5 M H_2SO_4 ortamında korozyona tabi tutulmuş kaplanmamış, nitritlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin (Nyquist) diyagramı



Şekil 5.131. Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



Şekil 5.132. Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş nitrürlenmiş AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı



Şekil 5.133. Farklı ortamlarda korozyona tabi tutulmuş Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin (Nyquist) diyagramı

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, AISI 1010, AISI D2 çelik malzemelerin yüzeyinde termoreaktif difüzyon yöntemi kullanılarak krom-alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) tabakasının elde edilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmada çelik altlıklar üzerine ilk aşamada nitrür tabakası oluşturulması ve daha sonra TRD yöntemiyle 1000°C sıcaklıkta 2 saat süreyle farklı Al bileşimlerinde hazırlanan ortamlarda yüzeyde Cr-Al-N tabakasının oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca en iyi kaplamanın hangi çelikte oluşturulduğu belirlenerek kaplama tabakasının karakterizasyonları yapılmıştır. Çelik yüzeyinde oluşturulan Krom-alüminyum-nitrür (Cr-Al-N) tabakalarının geniş bir spektrumda özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemeleri ve elementel analizler, x-ışınları difraksiyon analizi ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde tabakaların mekanik özellikleri, mikrosertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri ile belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan kaplama tabakaların korozyon davranışları belirlenmiştir.

- AISI 1010 ve AISI D2 çelikleri 1000°C sıcaklığında 2 saat sürede ağırlıkça % 5 Al içeren ortamda, Cr-Al-N kaplamalar başarı ile gerçekleştirilmiştir.
- Farklı Al oranlarında kaplama işlemine tabi tutulmuş çeliklerin yüzeylerinde düz, homojen ve süreklilik arz eden bir tabakanın olduğu görülmektedir. Kaplamanın tabaka halinde gerçekleştiği matristen farklı bir renk arz etmesi nedeni ile ayırt edilmiştir.
- Ağırlıkça %Al oranına bağlı olarak AISI 1010 ve AISI D2 çeliklerinin yüzeylerinde oluşan Cr-Al-N tabaka kalınlıkları sırası ile 7,56 µm - 14,08 µm, 11,04 µm - 13,2 µm değerleri arasında değişmektedir.

- Yapılan incelemelerde ağırlıkça %5 ve %7 oranında Al içeren ortamlarda yapılan kaplamalarda en homojen ve ideal kalınlıkta tabakaların elde edildiği görülmüştür.
- Krom nitür kaplanmış çeliğin yüzeyinde oluşan tabakada Cr_2N , $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Tüm Al oranları için çelik yüzeylerinde oluşan Cr-Al-N tabakalarda ise Cr_2N , $(Cr, Fe)_2N_{1-x}$, Fe_2N , AlN, fazlarının varlığı belirlenmiştir.
- AISI D2 çeliği üzerine Cr-Al-N kaplama işleminde ortama katılan Al artışına bağlı olarak sertlik değerlerinin % 5'e kadar arttığı ancak daha yüksek değerlerde düştüğü görülmektedir.
- Silisyum nitür (Si_3N_4) bilyeye karşı yapılan aşınma deneyleri neticesinde kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin sürtünme katsayısı değerlerinin aşınma yükünün artışına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Ancak aşınma hızının artışının sürtünme katsayısında pek fazla değişikliğe yol açmadığı görülmektedir.
- Aşınma hızı ve yüküne bağlı olarak ölçülen sürtünme katsayısı değerleri AISI D2 çeliği için 0,117 – 0,417 arasında, nitrülenmiş çelik için 0,026 – 0,41 arasında ve Cr-Al-N kaplanmış çelik için 0,029 – 0,49 arasında değişmektedir. Bu sonuçlardan sürtünme katsayısı değerlerinin kaplanmamış AISI D2 çeliği için yalnızca 0,5m/sn hızda 2,5N yükte kaplanmış çeliklere göre yüksek çıktığı fakat diğer değerler için kaplama ile değişmediği görülmektedir.
- Aşınma deneyleri sonucunda hesaplanan aşınma hızlarındaki değişimler incelendiğinde kaplanmamış, nitrülenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerin silisyum nitür bilye ile aşındırılması sonucunda aşınma hızlarının uygulanan yük ve aşınma hızının artışına bağlı olarak arttığı görülmektedir.
- 0,1 m/sn aşınma hızında Cr-Al-N kaplanmış çelikte oluşan aşınma hızı değerleri AISI D2 çeliğinde belirlenen aşınma hızı değerlerinden 2,5, 5 ve 10N yükler için sırasıyla % 74,71, % 46,84 ve % 31,06 oranında daha düşük olarak belirlenmiştir.

Aynı şekilde 0,3 m/sn aşınma hızında Cr-Al-N kaplanmış çelikte oluşan aşınma hızı değerleri AISI D2 çeliğinde belirlenen aşınma hızı değerlerinden 2,5, 5 ve 10N yükler için sırasıyla % 81,97, % 5,37 ve % 57,71 oranında daha düşük olarak belirlenmiştir. 0,5 m/sn aşınma hızında ise Cr-Al-N kaplanmış çelikte oluşan aşınma hızı değerleri AISI D2 çeliğinde belirlenen aşınma hızı değerlerinden 2,5, 5 ve 10N yükler için sırasıyla % 70,19, % 49,18 ve % 72,60 oranında daha düşük olarak belirlenmiştir.

- Aşınma hızı ve yüküne bağlı olarak kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerine karşı aşındırılan silisyum nitrür bilyedeki aşınma hızı değerleri sırasıyla $7,965 \times 10^{-5}$ – $38,276 \times 10^{-5}$, $0,242 \times 10^{-5}$ – $11,118 \times 10^{-5}$, $0,263 \times 10^{-5}$ – $20,13 \times 10^{-5}$ arasında değişim göstermektedir.
- Farklı hız ve yüklerde yapılan aşınma deneylerinde hem bilye hem de kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerde oluşan aşınma izi kalınlıklarının artan yük ve hızla birlikte arttığı görülmektedir.
- Oda sıcaklığında ve Gamry marka potansiyostat-galvanostat cihazında cam hücrede üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrodu olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak ta grafit kullanılarak gerçekleştirilen korozyon deneylerinde kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin 0.5M NaCl (pH=5,96) ve H₂SO₄ (pH=0,23) gibi farklı ortamlardaki korozyon davranışları belirlenmiştir. Korozyon deneyleri kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çelikleri için Tafel ve Nyquist eğrilerinin çıkarılması suretiyle gerçekleştirilerek korozyon akımı, potansiyeli ve korozyon hızı değerleri her iki ortam için hesaplanmıştır.
- Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin NaCl ortamı içersinde korozyon potansiyel değerleri (E_{kor}) sırasıyla -1000, -978,4 ve -508,7 mV; korozyon akım değerleri (I_{kor}) sırasıyla 47,36, 26,04 ve 8,58 μ A; korozyon hızları ise 540×10^{-3} , 1,219 ve $192,19 \times 10^{-3}$ mpy olarak tespit edilmiştir.
- Kaplanmamış, nitrürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış çeliklerin H₂SO₄ ortamı içersinde korozyon potansiyel değerleri (E_{kor}) sırasıyla -565,1, -547,7 ve -489

mV; korozyon akım değerleri (I_{kor}) sırasıyla $848,5 \times 10^3$, $10,74 \times 10^3$ ve $648,3 \mu A$; korozyon hızları ise $9,684 \times 10^3$, 502,61 ve 14,52 mpy olarak tespit edilmiştir.

- 0,5M NaCl ve H₂SO₄ ortamlarında malzemelerin korozyon davranışları kıyaslandığında Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliğinin potansiyel değeri açısından sıfıra daha yakın, korozyon akımının ise daha düşük değerde olması sebebiyle korozyon direnci en yüksek olan malzeme olduğu belirlenmiştir. SEM mikroyapı incelemeleri ve EDS analizleri de bu sonucu desteklemektedir.
- 0,5M NaCl ve H₂SO₄ ortamlarında kaplanmamış, nürürlenmiş ve Cr-Al-N kaplanmış AISI D2 çeliklerinin Nyquist eğrilerini incelediğimizde, Cr-Al-N kaplanmış çeliğe ait lupların daha büyük çapta ve daha yüksek sanal empedans değerlerinde olduğundan korozyon direnci en iyi olan malzeme olduğu tespit edilmiştir.
- Korozyon deneyleri sonucunda NaCl ortamına nazaran H₂SO₄ ortamında korozyon hızı değerlerinin tüm malzemeler için daha yüksek olduğu belirlenmiş olup bu durum mikroyapı görüntülerinde de açıkça ayırt edilmiştir.

6.2. Öneriler

- Bu kaplamaların farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon deneyleri yapılabilir.
- Farklı türdeki çeliklere Cr-Al-N kaplanarak aşınma davranışları incelenebilir.
- Numunelere uygulanan aşınma deneyleri farklı ortamlarda yapılabilir. (Sulu, yağlı, kuru, gaz ortamları gibi)
- Daha yüksek Al oranlarında kaplama işlemleri yapılarak özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilebilir.
- Kaplama banyosuna Al haricinde başka metaller ilave edilerek elde edilebilecek kaplamaların özellikleri incelenebilir.

- Korozyon deneyleri farklı korozif ortamlarda da yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÜRGEN, M., “ Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye’ deki Gelişmeler”, 9th Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 1997.
- [2] BİNDAL, C., “Az Alaşımli ve Karbon Çeliklerinde Borlama İle Yüzeğe Kaplanan Borurun Bazı Özelliklerinin Tespiti”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri
- [3] DENİZ, G., “Termo-reaktif Difüzyon (TRD) Tekniği ile AISI 1010 ve AISI M2 Çeliklerinin Titanyum Nitrür (TiN) Kaplanması”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Ağustos 2004.
- [4] STERN, K., K., “ Metallurgical and Ceramic Protective Coatings”, London, 1996.
- [5] ŞEN, U., “Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Bor Kaplanması ve Kaplama Özellikleri”, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Eylül 1997.
- [6] ÖĞEL, B., “Metal Yüzeylere Uygulanan İşlemler, Yöntem ve Malzeme Seçimi”, Metalurji Dergisi, pp. 5-10, 1988.
- [7] İPEK, M., “Kutu Sementasyon Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin TiC Kaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 1996.
- [8] TOPBAŞ, M. A., “Isıl İşlemler”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği, İstanbul, 1993 .
- [9] DOSSETT, J., ASM Handbook, V.4: Heat Treating, OH: ASM International; 1991. p. 376-436.
- [10] ASİL ÇELİK, “Takım Çelikleri”, Asil Çelik Teknik Yayınları 7, Syf. 36.
- [11] TEKİN, A.,” Çelik ve Isıl İşlem”, İstanbul, 1987
- [12] AKGÜL, A., “6. Metalurji Kongre ve Sergisi Bildirim Kitabı”, Cilt II, Syf. 416-417.
- [13] SARIKAYA, Ö.,” Aşınmaya Karşı Yüzey Mühendisliği Yöntemleri”, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2007.

- [14] TEKİN, E., “Mühendisler için Çelik Seçimi”, TMMOB Yayınları, Yayın No: 119, Syf. 336-338, Ankara, 1986.
- [15] AKSACI, D., “Tuz Banyosunda Nitrürleme İşlemi”, Metalurji Dergisi, Sayı 66, Syf. 47-53, Şubat, 1990.
- [16] ÖKTEM, Z.,” Termoreaktif Difüzyon Yöntemiyle Çelik Yüzeylerin Krom Karbür Kaplanması”, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Gebze-KOCAELİ, Haziran 1995.
- [17] ERDEMİR, ” Çelik Yüzeylerin Kaplanması”, ZONGULDAK , Şubat 2006.
- [18] BENLATRECHE, Y., NOUVEAU, C., ” Physical and Mechanical Properties of CrAlN and CrSiN Ternary Systems for Wood Machining Applications”, 2009.
- [19] <http://www.nctcoating.com/html/crn.html>, Mart, 2010.
- [20] <http://www.titanit.com.tr/kromnitrur.asp>, Mart, 2010.
- [21] <http://www.basaktin.com/TiN.htm>, Mart, 2010.
- [22] http://www.abmfuar.com/vf_tr/afsafs.htm, Mart, 2010.
- [23] HAZAR, H., ÖNER, C., ‘‘CrN Kaplamanın Dizel Motor Silindir Gömleği Aşınmasına Etkisi’’, Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, makine Eğitimi Bölümü.
- [24] YU, C., WANG, S., TIAN, L., LI, T., XU, B., ” Microstructure and Mechanical Properties of CrAlN coatings Deposited by Modified Ion Beam Enhanced Magnetron Sputtering on AISI H13 Steel”, 2009.p. 300-305
- [25] DING, X.Z., ZENG, X.T., LIU, Y.C., FANG, F.Z., LIM, G.C.,” Cr_{1-x}Al_xN Coatings deposited by Lateral Rotating Cathode Arc for High Speed Machining Applications”, ScienceDirect, 2008.
- [26] ŞEN., Ş.,” Termo Kimyasal Kaplamalar”, Yüksek Lisans Ders notları, 2009.
- [27] www.galvanoteknik.com, Mayıs, 2010.
- [28] ZEYTİN, S., ÖZDEMİR, Ö., ‘’ Kutu Semantasyonu Metodu ile Krom Kaplanması’’, Metal Dünyası, sayı:42, syf. 68-75, 1996.
- [29] www.yuzeyislemler.com, Mayıs, 2010.

- [30] ZEYTİN, S., ‘‘ Kutu sementasyonuna Genel Bir Bakış’’ , Bölüm İçi Yayın, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, SAÜ, 1997.
- [31] TOZAN, H., ‘‘ TRD Yöntemiyle Çeşitli Çeliklerin Bor Titanyumlaması ve Özelliklerinin İncelenmesi’’ , Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, SAÜ, 2004.
- [32] YAVUZ, E., ÖLGÜN, F., ‘‘ Mo-Si Esaslı Kaplamaların TRD Yöntemiyle Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi’’ , Lisans Tezi, Teknik eğitim fakültesi, Metal Eğitimi, SAÜ, 2010.
- [33] İPEK, M., ÖZDEMİR, Ö., ZEYTİN, S.,’’ Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kaplamalar ve Üretim Teknikleri’’ , II. Uluslar arası İleri Teknolojiler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Syf. 547-554, 1999.
- [34] SARAÇ, S.,’’ Metal Kaplama ve Termokimyasal teknolojileri’’; Syf: 48-162, Çağlayan kitapevi, İstanbul, 1995.
- [35] HAUSER, E.,’’Silicide Coatings’’ , H.H Plenum Pres, New York, 1996.
- [36] ‘‘ Heat Treatment’’ ASM Handbook, ASM International, Materials Information Society, Vol.4, 1991. p. 437-448.
- [37] ŞEN, U., ‘‘ Thermo-reactive diffusion vanadium nitride coatings on AISI 1020 steel’’ , ECERS. Eighth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Istanbul, Turkey, 29 June-3 July 2003. p. 77-81.
- [38] ÜSTEL, F., ‘‘ Kutu Sementasyon Tekniği ile Yüksek Hız Çeliği Yüzeyinde $Ti_{x}NL-x$ Türü Yüksek Sert Tabakaların Üretililebilirliğinin Araştırılması’’ , Doktora Tezi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği; SAÜ, 1998.
- [39] KYRIAKI, P., DEMAS, N., REBHOLZ, C., POLYCARPOU, A., ‘‘ Tribological Properties of Twin Electron-Beam Evaporated Cr-N and Al-Cr-N Coatings Under Laboratory Sliding and Drill Experiments’’ , Tribol Lett, 2008. p. 117-127.
- [40] WANG, L., ZHANG, G., WOOD, R., WANG, S., XUE, Q., ‘‘ Fabrication of CrAlN Nanocomposite Films with High Hardness and Excellent Anti-wear Performance for Gear Application’’ , Surface and Coating Technology, 2010. p. 3517-3524.
- [41] KİMURA, A., HASEGAWA, H., YAMADA, K., SUZUKI, T., ‘‘Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films’’ , Surface and Coating Technology, 1999. p. 438-441.

- [42] DEHRİ, İ., ÖZCAN, M., SÖZÜSAĞLAM, H., “ Polyester Kaplamalı Galvanize Çelik Üzerine SO₂ ve NH₃ Gazlarının Korozif Etkilerinin EIS Yöntemi ile Belirlenmesi”, 7. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu, İstanbul, 2000.
- [43] JONES D. A., “Principles and Prevention of Corrosion, 1996.
- [44] ÖZCAN M., “Tiyoüre ve türevlerinin yumuşak çeliğin asidik ortamda korozyonuna sistematik etkilerinin elektrokimyasal olarak incelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Bülent KILINÇ, 20.12.1978 de İstanbul / Beyoğlu'nda doğdu. İlköğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1997 yılında Sakarya Birinci Anadolu Endüstri Meslek Lisesinden mezun oldu. 1999 yılında Sakarya Üniversitesi Metal Öğretmenliği bölümüne girdi. 2003 yılında Metal Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi bölümüne devam etmekte ve T.C. M.E.B. Sakarya Milli Piyango Teknik ve Endüstri Meslek Lisesinde metal teknoloji öğretmeni olarak görev yapmaktadır.